

Alkil-foszfónát monoréteg kialakulása és korrózióvédő hatása

doktori értekezés

Paszternák András

Témavezető: Dr. Kálmán Erika

MTA KK Nanokémiai és Katalízis Intézet ny. igazgató,
egyetemi magántanár, a kémiai tudomány doktora

Konzulens: *Dr. Felhősi Ilona és Dr. Nyikos Lajos*

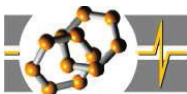


Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar,
Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György*

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai doktori program

Doktori program vezetője: *Dr. Záray Gyula*



MTA Kémiai Kutatóközpont, Nanokémiai és Katalízis Intézet
Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztály

2010

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek,

Dr. Kálmán Erikának,

*konzulenseimnek, Dr. Felhősi Ilonának és Dr. Nyikos Lajosnak
akik munkám során hasznos és értékes útmutatásokkal láttak el.*

*Külön köszönöm témavezetőmnek és Dr. Pálinkás Gábornak, az
MTA Kémiai Kutatóközpont főigazgatójának, hogy a
Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztály munkatársaként
lehetőséget kaptam a dolgozat elkészítéséhez.*

Köszönet illeti

Dr. Kuzmann Ernőt, Dr. Nagy Ferencet és Dr. Vértes Attilát,
amiért bevezettek a Mössbauer-spektroszkópiai mérések világába;

Dr. Keresztes Zsófiát és Dr. Nagy M. Pétert,
akik a pásztázó tűszondás mikroszkópok használatára megtanítottak;

Haklik Lajost, Dr. Molnár Györgyöt és Dr. Pető Gábort,
a minták előkészítés során nyújtott segítségért;

Dr. Pászti Zoltánt,
az XPS méréses együttműködésért;

Dr. Szabó Lászlót,
a pásztázó elektronmikroszkópos mérésekért;

Dr. Telegdi Juditot és Tímár Katalint,
a foszfónátok szintetizálásáért.

*Köszönöm továbbá Dr. Pilbáth Arankának és osztályunk valamennyi
munkatársának a számtalan hasznos tanácsot,
amellyel segítették doktori munkámat.*

A dolgozatban leggyakrabban használt rövidítések és jelölések

AFM – *atomic force microscopy* – atomi erőmikroszkópia

CEMS – *conversion electron Mössbauer spectroscopy* – konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia

CPE – *constants phase element* – állandó fázisú elem

CV – *cyclic voltammetry* - ciklikus voltametria

EDS – *energy dispersed X-ray spectroscopy* - energiadisziperzív röntgenspektroszkópia

EIS – *electrochemical impedance spectroscopy* – elektrokémiai impedanciaspektroszkópia

RMS – *root mean square* - négyzetes középérték

SCE – *saturated calomel electrode* – telített kalomel elektród

SECM – *scanning electrochemical microscopy* – pásztázó elektrokémiai mikroszkópia

SEM – *scanning electron microscopy* – pásztázó elektronmikroszkópia

SPM – *scanning probe microscopy* – pásztázó tűszondás mikroszkópia

STM – *scanning tunneling microscopy* – pásztázó alagútmikroszkópia

TGA – *thermogravimetric analysis* – termogravimetriás analízis

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* - röntgenfotoelektron spektroszkópia

HePA – 1-foszfono-hexán

HpPA – 1-foszfono-heptán

DPA – 1-foszfono-dekán

DDPA – 1-foszfono-dodekán

TPA - 1-foszfono-tetradekán

HDPa – 1-foszfono-hexadekán

OPA – 1-foszfono-oktadekán

OcPA – 1-foszfono-oktán

α – állandó fázisú elem (CPE) kitevője

δ - izomereltolódás

ν - Doppler-sebesség

Δ - kvadrupólus felhasadás

A – relatív spektrum terület

B – mágneses indukció

cmc – kritikus micellaképződési koncentráció

E - elektródpotenciál

E_1 – aktív tartomány határát jelző

elektródpotenciál

E_{corr} – korróziós elektródpotenciál

E_{OCP} – nyitottkörü elektródpotenciál

E_p – passzív határpotenciál

E_{tr} – transzpasszív határpotenciál

f – frekvencia

i – felületnél mért áram (SECM méréseknél)

i_{∞} - az oldat belsejében mért áram (SECM méréseknél)

j – áramsűrűség

N – az AFM-mel pásztázott területen belüli pontok (pixel) száma

n_c – alkil-foszfónát molekula szénatomjainak száma

Q_{dl} - a Helmholtz-féle kettősréteg-kapacitás

Q_f - passzív oxidréteg és a rajta kialakított foszfónátréteg kapacitása,

R_{ct} – a vas pórusaiban és az adszorpció réteg hibahelyein lejátszódó fémoldódás

töltésátlépési ellenállása

R_f – passzív oxidréteg és a rajta kialakított foszfónátréteg ellenállása

R_{RMS} - a felületek érdességét jellemző

négyzetes középérték

t – idő

W – vonalszélesség

Y - állandó fázisú elem (CPE) együtthatója

Z' - impedancia valós része

Z'' - impedancia képzetes része

Z_{CPE} - állandó fázisú elem (CPE)

impedanciája

Z_i – az adott pontban meghatározott magasságérték az AFM felvételen

Z_{avg} – az átlagos magasság érték egy adott

AFM felvételen

ω - körfrekvencia

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés és célkitűzés	7
II. Irodalmi áttekintés	8
II.1. A vasfelületek korróziós tulajdonságai és a passzív oxidréteg jellemzői	8
II.2. Önszerveződő rétegek	13
II.3. Fémfelületek felületmódosítása önszerveződő molekulákból álló szerves vékony rétegekkel	16
III. Vizsgálati módszerek és kísérleti körülmények	19
III.1. Minta-előkészítés és kezelőoldatok	20
III.1.1. Vasfelületek előkészítése	20
III.1.2. Vasminta passziválása	20
III.1.3. Alkil-foszfónátok előállítás	21
III.1.4. Hordozók kezelése alkil-foszfónát oldatban	22
III.1.4.1. A foszfónátréteg kialakítása csillám felületén	22
III.1.4.2. A foszfónátréteg kialakítása vas felületén	22
III.2. Felületi feszültség mérése	22
III.3. Atomi erőmikroszkóp (AFM)	23
III.4. Elektrokémiai mérések	26
III.5. Az ^{57}Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS)	30
III.6. Röntgendiffrakció (XRD)	31
III.7. Pásztázó elektronmikroszkóp energiadiszperzív röntgen-analizátorral (SEM-EDS)	32
III.8. Röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS)	33
III.9. Spektrális ellipszometria	34
IV. Eredmények és értékelésük	37
IV.1. Foszfónátrétegek kialakulása	38
IV.1.1. Alkil-foszfónátok viselkedése folyadékfázisban	38
IV.1.2. A molekulák önszerveződésének tanulmányozása csillámon mint modellfelületen	40
IV.1.2.1. Önszerveződés etanolos oldatból	41
IV.1.2.2. A foszfónátréteg kialakulása vizes közegben	43
IV.1.3. Védőréteg kialakulásának elektrokémiai jellemzése	46
IV.1.3.1. Levegőn spontán kialakult oxidréteg eltávolítása katódos redukcióval	46
IV.1.3.2. A passzív oxidréteg tulajdonságai	48

<i>IV.1.3.3. A foszfonátréteg kialakulása és védőhatása</i>	<i>51</i>
<i>IV.1.3.4. A felületi oxidréteg szerepe a védőréteg kiépülésében</i>	<i>60</i>
<i>IV.1.3.5. A vas felületének lokális változásai</i>	<i>61</i>
<i>IV.1.4. A felület morfológiájának változása</i>	<i>64</i>
IV.2. Az OcPA rétegek korrózióvédő tulajdonságai	69
IV.3. A kialakított védőrétegek szerkezete.....	71
<i>IV.3.1. Konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok</i>	<i>71</i>
<i>IV.3.1.1. A foszfonátréteg vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával</i>	<i>71</i>
<i>IV.3.1.2. Az amorf vasfázis megjelenése és szerepe a felületi réteg szerkezetének változásában ..</i>	<i>79</i>
<i>IV.3.2. A felületi réteg szerkezetének részletes vizsgálata röntgenfotoelektron spektroszkópiával</i>	<i>82</i>
<i>IV.3.3. Kiegészítő vizsgálatok.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.3.3.1. A foszfonátréteg röntgendiffrakciós vizsgálata.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.3.3.2. A foszfonátréteg vizsgálata energiadiszipatív röntgenspektroszkóppal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal.....</i>	<i>90</i>
<i>IV.3.3.3. A rendszeren végzett spektrális ellipszometriai vizsgálatok.....</i>	<i>90</i>
V. Felhasználási lehetőségek az iparban.....	93
VI. Összefoglaló	94
VII. Summary	95
VIII. Irodalomjegyzék.....	96
IX. Közlemények, előadások és poszterek	103
<i>IX.1. Az értekezés alapját képező közlemények, előadások és poszterek</i>	<i>103</i>
<i>IX.2. Az értekezéshez közvetlenül nem kapcsolódó, a doktori képzés időszaka alatt megjelent egyéb közlemények, előadások és poszterek.....</i>	<i>108</i>

I. Bevezetés és célkitűzés

A The World Corrosion Organization (Korróziós Világszervezet) 2009 májusában napvilágot látott tanulmánya szerint [Schmitt, 2009] földünkön a korrózióval kapcsolatos közvetlen költségek éves szinten eléri az 1,8 billió dollárt. E számadat tükrében valamennyi új módszer, eljárás, mely segít a korróziós folyamatok kialakulásának és végbemenetelének gátlásában, hasznos lehet az emberiség számára. A korrózió negatív hatásai ellen folyó évezredes küzdelemhez napjainkban a nanotudományok segítségével kifejlesztett bevonatok, festékek, védőrétegek járulnak hozzá.

Az 1-foszfono- és az α,ω -difoszfono-alkánok korrózióvédő hatásának kutatása a 90-es évek végén kezdődött az MTA Kémiai Kutatóközpontjában. A szerves molekulákból álló, rendezett és tömör szerkezetű vékony rétegek kiválthatják a fémek élettartamának növelésére eddig alkalmazott, sokszor toxikus inhibitorokat, konverziós-, fémes- és festékbevonatokat. Használatuk anyag- és energia-megtakarításhoz vezet. Az alkil-foszfónátok környezetbarát bevonatrendszerek részét képezhetik, megfelelően a Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium által 2005-ben megfogalmazott útmutatónak, mely részletesen foglalkozik a rákkeltő króm(VI) vegyületek helyettesítésével és minimalizálásával [KVM, 2005]. A hazai törekvések összhangban vannak az európai irányelvekkel, melyek korlátozzák a termékekben maradó króm(VI) vegyületek mennyiségét káros környezeti, egészségbiztonsági vonatkozásaik miatt az autó-, a villamos- és az elektronikai iparban.

Az intézetünkben folyó kutatás kezdeti szakaszában az elsődleges cél a korrózióvédelem szempontjából legmegfelelőbb vegyület kiválasztása volt [Felhősi, 2002]. Az előzetes mérések azt mutatták, hogy az 1-foszfono-hexán (HePA), 1-foszfono-heptán (HpPA), 1-foszfono-oktán (OcPA), 1-foszfono-dekán (DPA) vegyületeknél, a szénatomszám függvényében a korrózióvédő hatást maximum görbe írta le. A felsoroltak közül az OcPA molekulák önszerveződő tulajdonságait felhasználva kialakított védőréteg tűnt a leghatásosabbnak.

Doktori munkám az OcPA rétegek beható tanulmányozására összpontosult. Célom előzetesen passzívált polikristályos vasfelületen a foszfónátréteg kialakulásának, szerkezetének és korrózióvédő hatásának alapkutatás szintű vizsgálata volt. A következő kérdésekre kerestem a választ:

Hogyan alakul ki a foszfónátréteg a hordozó felületén?

Mennyire ellenálló az OcPA réteg a korrózióval szemben?

Milyen a kialakított védőréteg szerkezete?

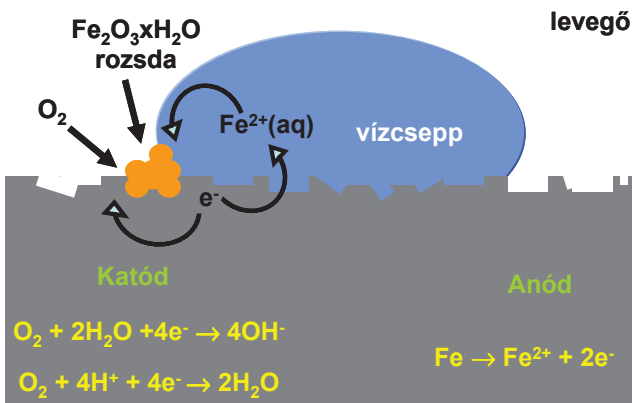
II. Irodalmi áttekintés

A doktori értekezés irodalmi háttérének bemutatása három alfejezetre tagolódik:

- a vasfelületek korróziós tulajdonságainak és a passzív oxidréteg jellemzőinek összefoglalása,
- az önszerveződő rétegekkel kapcsolatos korábbi kutatások áttekintése,
- a fémfelületek önszerveződő molekulákból álló szerves vékony rétegekkel történő felületmódosításának korábbi tapasztalatai.

II.1. A vasfelületek korróziós tulajdonságai és a passzív oxidréteg jellemzői

A korrózió olyan, önmagától végbemenő, energia felszabadulásával járó folyamat, amely az adott szerkezeti anyag pusztulásához vezet. A folyamat az anyag felületén indul meg, a környezet kémiai, elektrokémiai vagy mikrobiológiai hatására. A lejátszódó folyamatok alkalmatlanná teszik az anyagot rendeltetésszerű felhasználásra. A kémiai korrózió esetén a fém és a korróziós közeg közt egyszerű kémiai kölcsönhatás megy végbe, míg az elektrokémiai korrózióban anódos és katódos folyamatok különíthetők el, a folyamatok lejátszódásához elektrolitoldat jelenlétére is szükség van. A mikroorganizmusok agresszív metabolitjaikkal gyorsítják a szerkezeti anyagok tönkremenetelét. A vas és acél természetes körülmények között (oxigén és pára jelenlétében) termodinamikailag instabil, korróziós folyamatok játszódnak le a felületükön. A korrózióvédelem feladata e folyamatok bekövetkezésének gátlása, illetve a már beindult korróziós folyamatok sebességének jelentős mértékű csökkentése [Dévay, 1979].



1. ábra: A vasfelület korróziós folyamatai

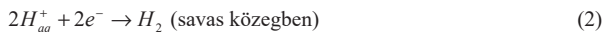
A vas vizes elektrolitban végbemenő korróziója során (1. ábra) az elemi állapotú fém a közeg hatására (pH, oldatkomponensek, redoxipotenciál) termodinamikailag stabilabb állapotú vegyületekké alakul.

A fém oldódása anódos folyamat:

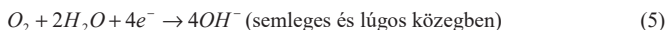


Az ezzel párhuzamosan folyó katódos, redukciós folyamat tiszta vizes elektrolitban az oldott gázoktól és az elektrolit pH-jától függően:

hidrogénfejlődés:



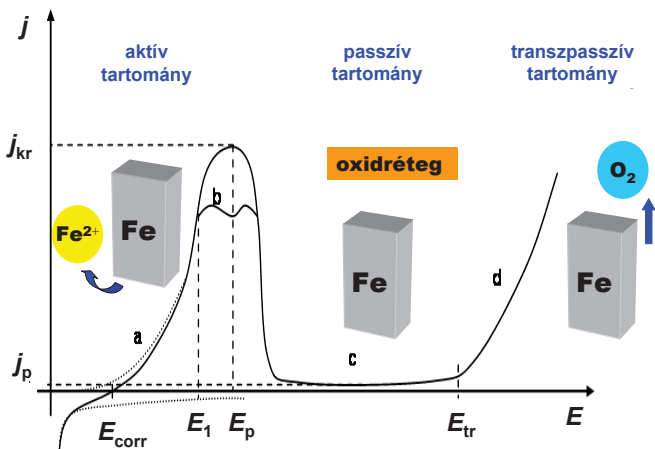
oldott oxigén redukciója:



A vasfelületek elektrolitban történő viselkedéséről a polarizációs görbe ad felvilágosítást (2. ábra).

A polarizációs görbe három tartományát különböztethetjük meg:

Aktív tartomány – aktív oldódás állapota – a fém hidratált ionok keletkezésével oldódik. Az elektródpotenciált növelve az E_1 potenciálon, az elektród felületén pórusos oxid ill. hidroxidréteg képződése indul meg. A képződött felületi réteg rossz elektromos vezető, az elektrolit csak a pórusokban érintkezik a fémmel.



2. ábra: Anódos polarizációs görbe

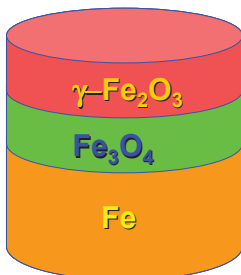
Passzív tartomány - amint a polarizációs potenciál eléri az E_p passzíválási potenciált, megindul a vas passzivitását eredményező termék képződése. A passzív állapot kialakulása után a j áramsűrűség igen kicsi (j_p -vel jelölve a 2. ábrán), a fém oldódása nem jelentős.

Transzpasszív tartomány - az E_B potenciál elérése után a transzpasszív állapotról beszélünk, a vas esetben oxigénfejlődés figyelhető meg az elektródon.

A doktori értekezésben fontos szerepet kap a passzív tartomány. A definíció szerint passzivitásnak nevezzük azt a jelenséget, amikor egy fém nemesebben viselkedik attól, mint ahogy azt a standardpotenciálok sorában elfoglalt helyzete indokolná [Kovács, 1965]. Az anódos oldódás, illetve a korrózió sebessége pozitív potenciálokon vagy oxidálódó közegekben kisebb a vártnál, az anódos áramsűrűség a potenciál pozitív irányú változásakor csökken, vagy változatlan marad.

A vizsgálatok döntő részét előzetesen borát pufferben passzívált vasfelületeken végeztük, így egy jól definiált szerkezetű felület módosítását követhettük. A kialakított passzív oxidrétegnek fontos szerepe van az alkil-foszfónátok megkötésében.

A vasfelület passzív oxidrétegét az elmúlt évtizedekben számtalan kutató vizsgálta. Az első kísérletek, a XVIII. században Keir nevéhez fűződnek [Keir, 1790], aki a vasat salétromsavba



3. ábra: A Nagayama és Cohen-féle passzívréteg modell

helyezve jegyezte fel megfigyeléseit. Ezeket a vizsgálatokat Faraday kutatásai követték az 1830-as években [Faraday, 1965]. A passzivitás fogalmát először Schoenbein használta a vasfelület különleges viselkedésének leírására [MacDonald, 1999]. Evans [Evans, 1927] kémiai és elektrokémiai módszerekkel elkülönítette a passzív filmet. Kezdetben [Iitaka, 1937; Cohen, 1952; Mayne, 1954] azt feltételezték, hogy a réteg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ és Fe_3O_4 -ből áll. Nagayama és Cohen [Nagayama, 1962] katódos redukciós vizsgálatai alapján a passzív réteg egy belső Fe_3O_4 és egy külső $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rétegből épül fel (3. ábra). Más szerzők szerint, a kettős

réteg elmélet nem helytálló [Sato, 1970; Schmuki 1996]. Revie [Revie, 1975] a passzív film hidratációját figyelte meg, Seo [Seo, 1977] szerint egy belső hidratálódástól mentes és egy külső hidratálódott réteget kell megkülönböztetnünk. Hasonló következtetésekre jutott az előzőtől eltérő módszerekkel Tjong [Tjong, 1981] is. Schroeder és Devine [Schroeder, 1999] eredményeiket úgy értelmezték, hogy a kettős réteg egy belső spinel szerkezetű Fe_3O_4 vagy hibahelyeket tartalmazó γ -

Fe_2O_3 rétegből, illetve egy külső, ismeretlen szerkezetű vas-oxid/hidroxidrétegből áll. Röntgenabszorpciós vizsgálatokkal [Long, 1983] kimutatták, hogy a passzív oxidréteg szerkezete spinel szerkezetre emlékeztet. A kapott szerkezet nem felelt meg az ismert szerkezetű tömbi spineleknek. *In situ* röntgendiffrakciós mérések alapján [Davenport, 2000] a borát pufferben kialakított passzív filmek esetén Fe_3O_4 -hoz és $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -hoz köthető inverz spinel szerkezetet állapítottak meg. A kialakult nanokristályos szerkezet számtalan hibahelyet tartalmazott.

A passzív vasfelületek morfológiájának vizsgálatára több cikket találunk a szakirodalomban. Bhardwaj és munkatársai [Bhardwaj, 1991] 1991-ben számoltak be borát pufferben végzett STM-es vizsgálataikról, melyeket a hordozó és a tú potenciosztatikus ellenőrzése mellett végeztek. Az elektródon lejátszódó redukciós és oxidációs folyamatokat *in situ* követték. Az oxidréteg kialakulása foltokban, göcökben indul meg, melyek idővel összenőnek a felületen. Atomi felbontású STM képeket készített Ryan [Ryan, 1995] nagy tisztaságú vas vékonyrétegekről 8,4-es pH-jú borát pufferekben, nagy anódos potenciálon. A levegőn végzett *ex situ* vizsgálatok során kiterjedt kristályos szerkezetet figyelt meg (háromszöges elrendeződés, rácsállandó $0,30 \pm 0,01$ nm). A borát pufferben végzett közvetlen mérések a nagy elektródpotenciálokon történt passziválás után hasonló szerkezet kialakulását mutatták a felület nagy kiterjedésű részein. A szerkezet a már mások által is leírt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nak felelt meg, azzal a megkötéssel, hogy a kialakított oxidréteg nagymértékben rendezetlen, amorf jellegű. A vasfelületek lúgos oldatban történő oxidációs folyamatait vizsgálta Khaselev és Sykes [Khaselev, 1997]. Cikkükben rámutattak a minta felületi szerkezetének változása és a lejátszódó elektrokémiai reakciók közötti összefüggésre. Eredményeik nagyban segítették a vasról készített ciklikus voltammetriás görbék megértését, az aktív-passzív átmenet feltérképezését a passzív oxidréteg kialakítása során.

Li és Meier [Li, 1998] 1998-ban jelentette meg munkáját, melyben a vas borát oldatban lejátszódó elektrokémiai korróziós folyamatait vizsgálta elektrokémiai atomi erőmikroszkóppal (EC-AFM). A frissen polírozott vasfelület könnyedén passziválható borát oldatban, a kialakított oxidréteg szerkezetében eltér a levegőn spontán kialakulótól. A passzív oxidréteg legnagyobb részében egységes, de hibahelyek is előfordulnak, melyek lokális korrózió kialakulását eredményezhetik. A használt módszer lehetővé tette ezeknek a hibahelyeknek és az itt beinduló korróziós folyamatoknak a követését ciklikus voltammetriás görbék felvétele közben. Az eredmények alapján a passzív film nagymértékben rendezett volt, rácsállandója kb. 0,92 nm-nek adódott. A $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rácsállandóját hasonló rétegekben, korábbi irodalmakban 0,84 nm-nek határozták meg

elektronmikroszkópos vizsgálatok során. Li és Meier arra a következtetésre jutott, hogy a passzív film valószínűleg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ból épül fel, mivel az általuk mért érték elég közel esik a korábbi adatokhoz.

Az elektrokémiai növesztett passzív oxid-film kialakítását követte Diez-Perez [Diez-Perez, 2001]. A levegőn tárolt és a borát pufferben ($\text{pH} = 7,5$) lévő frissen polírozott minta felületéről készített STM felvételek nagyon hasonlóak, a mechanikai polírozás nyomai fedezhetők fel rajtuk karkok formájában. Az $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ -es felvételeken meghatározott érdesség (R_{RMS}) 2 nm. Ez az adat egyezik az általunk előkészített felületek érdességével. A felvételeken megkülönböztethető volt a passziválás kezdeti szakaszában az Fe^{2+} ionok oldódásának mechanizmusa és a vas(II)-hidroxidok kialakulása. A gyors nukleáció azt mutatja, hogy a vasionok koncentrációja a legaktívabb helyeken a telített állapot felett van ezen a pH-án, így vas(II)-hidroxidok alakulnak ki. A vas oldódása és a hidroxid kialakulása az egész elektródfelületen is végbemehet az aktív-passzív tartomány nagyobb elektródpotenciáljain. A folyamat addig tart, amíg az egész felületen kialakul a passzív oxidréteg, védelmet nyújtva az elektródnak.

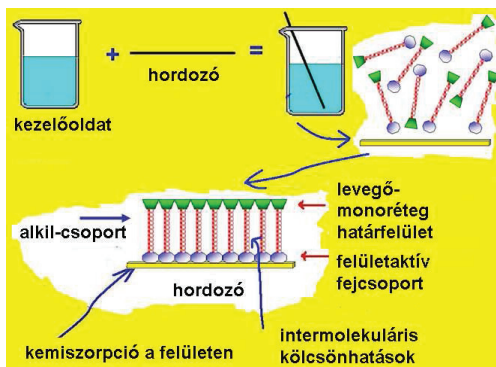
Rees [Rees, 2002] STM felvételeivel igazolta vason semleges pH-jú borát pufferben kialakított passzív oxidréteg nanokristályos szerkezetét. Az átlagos szemcseméret 5 nm körüli volt, mely megerősítette a korábbi röntgendiffrakciós mérési eredményeket. A fém szemcséire a passzív oxidréteg ránőtt, a passziválás során kialakuló oxid szemcsék jól láthatók voltak az STM képeken.

2003-ban elsőként közölt nagy stabilitású képalkotási körülmények között készült EC-STM képeket Diez-Perez [Diez-Perez, 2003] polikristályos vasfelületen nagy anódos elektródpotenciálokon elektrokémiai kialakított vastag passzív oxidrétegekről. Az eredmények lehetővé tették egy kvantitatív modell kialakítását a vas-oxidrétegetől.

Deng [Deng, 2004] a -400 mV-on borát pufferben kialakított passzív film levegőn történő rekonstrukcióját vizsgálta STM-mel és katódos redukció módszerével. Megállapította, hogy az adott körülmények között kialakított passzív réteg a levegőre kiteve önvédő tulajdonsággal rendelkezik a további oxidációval szemben.

II.2. Önszerveződő rétegek

Az utóbbi évtizedekben az amfifil szerves molekulákból vizes közegben spontán kialakuló, önszerveződő rétegek egyre fontosabbá váltak a felületkémikusok számára [Kálmán, 2009-1]. Ezek az új anyagok, módszerek forradalmi újítást hoznak a felületmódosítás és funkcionalizálás területén. Az első kísérletek Franklin nevéhez kötődnek, aki az olaj szigetelő hatását vizsgálta víz felszínén az 1770-es években [Franklin, 1774]. A későbbiekben a víz-levegő határfelületen alakítottak ki szerves monomolekuláris – később Langmuir-ről elnevezett – rétegeket [Pockels, 1891; Rayleighm, 1899; Hardy, 1912]. Az 1930-as években Blodgett hosszúszenlancú karbonsavak adszorpcióját tanulmányozta szilárd felületeken [Blodgett, 1935; Blodgett, 1937].



4. ábra: Az önszerveződés mechanizmusának vázlata

A molekulák kémiai önszerveződése oldatfázisban egy spontán lejátszódó folyamat. A hordozó felületén az önszerveződő molekulák oldatában lejátszódó adszorpció és spontán szerkezeti rendeződés következtében a kialakuló felületi rétegek struktúráját nagyfokú rendezettség jellemzi. Önszerveződő tulajdonságokkal [Kühnle, 2008] rendelkeznek például a hidrofób és erősen hidrofíl részeket tartalmazó, nyújtott molekulák. A szerkezeti felépítésüket tekintve három rész különböztethető meg (4. ábra):

A *fejcsoport*, mely kemisorpcióval kötődik a hordozóhoz. A kötődés erőssége a létrejött réteg stabilitását határozza meg.

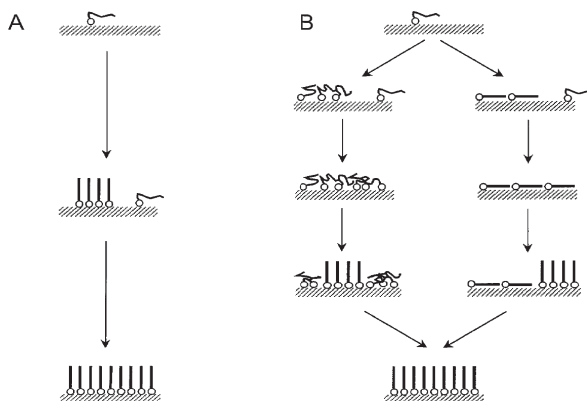
A *hidrofób lánc*, mely a film kialakítása szempontjából meghatározó. Önszerveződés nem képzelhető el a láncok közötti intermolekuláris (pl. van der Waals) kölcsönhatások létrejötté nélkül.

A *végcsoport*, a molekula harmadik meghatározó része. A kezdeti kutatások során ez a hidrofób láncot lezáró metilcsoportot jelentette. Ha a metilcsoportot helyettesítik karboxil-, hidroxil-, amino-, szulfo-, foszfono- vagy más poláris csoporttal, lehetőség nyílik multimolekulás borítottság kialakítására a felületen. A végcsoportokhoz kötődő molekulák lehetnek azonosak az önszerveződő molekulákkal, de attól el is térhetnek.

Az önszerveződött réteg kialakulásának mechanizmusát vizsgálva Schwartz [Schwartz, 2001] megállapította, hogy az önszerveződés összetett folyamat, mely két fő lépésből áll:

1. Transzport és adszorpció: A kezelőoldatban lévő molekulák transzportja a szilárd-folyadék határfelülelethez, melyet a felületi adszorpció követ. A felületi megkötődés lehet diffúziókontrollált, adszorpció-sebességfüggő esetleg vegyes-kinetikájú. Az adszorpció során fontos szerepe van a hordozó és az önszerveződő molekula funkciók csoportja közti kölcsönhatásnak.

2. Önrendeződés a felületen: A kétdimenziós (2D) molekuláris rendeződés kulcsfontosságú az önszerveződött rétegek stabilitása és hasznosíthatósága szempontjából. Az önrendeződés lejátszódhat oly módon, hogy a hordozó felületén rendezett szigetek, göcök (5A. ábra) alakulnak ki, melyek a kezelési idő előrehaladtával növekednek, majd monomolekuláris réteggé összenőnek. A másik lehetséges út (5B. ábra) a molekulák felületen történő adszorpcióját követően a felület borítottságának növekedésével az alkilláncok között ható intermolekuláris kölcsönhatások eredményeként végbemenő rendeződés.



5. ábra: Az önszerveződő rétegek kialakulásának mechanizmusa [Schwartz, 2001]

A nagyfokú molekuláris rendezettség és a rétegek tulajdonságainak egyszerű változtathatósága teszi lehetővé alkalmazásukat elektronikai, elektrooptikai készülékekben, nanotechnológiai eljárásokban, kémiai és biokémiai szenzorok készítésénél. Sok esetben alkalmazzák az önszerveződő molekulákat festékek, polimerek hordozón történő megkötődésének elősegítésére [Quinones, 2008].

Az alkil-foszfónátoknak vizes közegben felületaktív tulajdonságai vannak. Tipikusan amfifilként viselkednek, spontán szerveződnek különféle lamelláris szerkezetekbe széles koncentráció tartományban. A stabil lamelláris szerkezet annak köszönhetően alakul ki, hogy a poláris csoportok között erős hidrogén-kötések, míg az alkilláncok között hidrofób kölcsönhatások vannak [Klose, 1982].

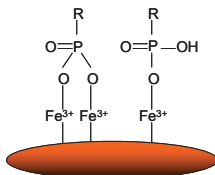
A csillám atomi léptékben sík felülete alkalmas arra, hogy modellfelületként megfigyeljük rajta az önszerveződő rétegek kialakulását atomi erőmikroszkóppal (AFM). A bemerítéses rétegeképzést több szerző tanulmányozta. Az 1-foszfono-oktadekán (OPA) rétegeképződését tetrahidrofuran (THF) oldatából Woodward és Schwartz vizsgálta [Woodward, 1996-1; Woodward, 1996-2]. Az *in situ* AFM-es mérések azt mutatták, hogy a hordozó felületén OPA szigetek jelentek meg. A kezdeti nukleációs lépés után a foszfónát szigetek növekedése figyelhető meg, majd ezek a szigetek összenőnek, és monomolekuláris réteget alkotnak a csillám felületén. A tiszta THF-ből hasonló szigetek nem alakultak ki, ami azt jelenti, hogy a molekulák valóban a foszfónát oldatból kötődnek meg a csillámon, és nem a bemerítés utáni mosás és a szárítás eredményezi a felület morfológiájának megváltozását. A szerzők a rétegeképződés kinetikáját koncentráció \cdot idó $^{1/2}$ összefüggéssel jellemezték. A szigetek magassága 1,8 nm, az egy molekulára eső átlagos terület körülbelül 25 Å² volt. McIntyre és szerzőtársai [McIntyre, 2005] spin-coating módszerrel vitték fel az OPA önszerveződő rétegét csillám felületére. A felület borítottsága 10-től 100 %-ig módosítható az OPA koncentrációjának változtatásával. A borítottság a különálló szigetektől (20% borítottság) az összenőtt szigeteken át (70%) a majdnem teljes borítottságig (90%) és a teljes borítottságig (100%) változik. A foszfónát-réteg vastagsága $1,7 \pm 0,2$ nm AFM-mel meghatározva. Az OPA réteg ellenáll a karcolási teszteknek, mint az kiderül Nie munkájából [Nie, 2005]. A kísérletek azt mutatják, hogy az OPA-nál a fejcsoportok és a hordozó közötti kölcsönhatások meglehetősen erősek. Szintén ők [Nie, 2002] beszámoltak arról, hogy a 20 nm átmérőjű szilícium tüvel megkarcolt OPA réteg öngyógyuló tulajdonságokat mutat. Neves [Neves, 2000; Neves 2001] és munkatársai OPA önszerveződő rétegek kialakulását és termikus stabilitását vizsgálták. A csillám felületén kialakított monoréteg 80 °C-ig stabil, ez is azt mutatja, hogy a hidrofíl fejcsoport

és a csillám felület között a kölcsönhatás meglehetősen erős. Az OPA, TPA és OcPA szerkezeti és termikus változását Fontes [Fontes, 2003; Fontes, 2005] tanulmányozta. Megfigyelte, hogy poláris csillám felület esetén a kialakult kettős rétegekben a molekulák a felülethez képest merőlegesen orientálódnak.

II.3. Fémfelületek felületmódosítása önszerveződő molekulákból álló szerves vékony rétegekkel

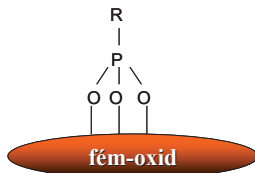
A fémfelületek önszerveződő molekulákból álló szerves vékony rétegekkel történő felületmódosítása az utóbbi évtizedben egyre nagyobb teret hódított a korrózióvédelem területén. Önszerveződő alkántiol monorétegek korrózióvédő hatásáról vas [Volmer-Uebing, 1991; Nozawa, 1997] és réz felületén [Laibinis, 1992; Yamamoto, 1993] jónéhány cikk megjelent. A tiolok elsődlegesen a fém felülethez kötődnek, az n-alkántiolok filmje nagymértékben megakadályozza a fém oldódását. A szilíciumorganikus vegyületeket is előszeretettel használják felületvédelmi célokra [Grundmeier, 1996; Schmidt-Hansberg, 2001; Mulder, 2000]. Hasonló területen alkalmaznak karbonsavakat [Gao, 1995; Gao, 1997], foszforsavakat [Maegé, 1998; Sonnenschein, 2002], hidroxámsavakat [Sonnenschein, 2002; Folkers, 1995], szulfonsavakat [Sonnenschein, 2002] és imidazol vegyületeket [Ramachandran, 1996] oxidréteggel borított fémfelületek védelmére. Ezen anyagoknak a molekulái nagymértékben rendezett rétegeket tudnak kialakítani fém-oxidokon.

A vizes oldatokból kialakuló, anódos védelmet biztosító alkil-foszfónátrétegekkel néhány évvel ezelőtt kezdtek el foglalkozni osztályunkon [Felhősi, 2002]. Munkánkkal párhuzamosan más kutatócsoportok is vizsgálták, vizsgálják a foszfónátokkal módosított felületek előnyösen alkalmazható tulajdonságait. Yee és munkatársai [Yee, 1999] amorf vas-oxidok felületén kialakított alkil-foszfónát monorétegeket jellemeztek. Termogravimetriás (TGA) elemzések segítségével arra jutottak, hogy a foszfónát és az Fe_2O_3 részecskék között két lehetséges kötési forma fordulhat elő. Ezt mutatja be a 6. ábra.



6. ábra: A foszfónátok kötődése az amorf vas-oxid részecskék felületéhez

Kétféle kötődést különböztethetünk meg, az első esetben a foszfónát szimmetrikusan kötődik két oxigénjével. Így egy erősebb kötődés figyelhető meg, mely nagyobb deszorpciós hőmérsékletet eredményezett a TGA mérések során. A másik esetben egyetlen oxigén atom vesz részt a gyengébb kötés kialakításában. Ekkor a deszorpciós hőmérséklet is alacsonyabbnak adódott. A TGA vizsgálatok alapján a két oxigénatomon keresztüli kötés létrejött a gyakoribb. Hasonlóan M-O-P kötés (az M betű a fém-et jelöli) kialakulásáról olvashatunk Marcinkónál és Helmynél [Marcinko, 2004; Helmy, 2002] TiO_2 és ZrO_2 felületén (7. ábra).



7. ábra: Az S. Marcinko által közölt kötési elrendeződés

A szerzők következtetések levonásához használták Gao [Gao, 1996] hasonló felületeken kialakított OPA rétegeken végzett infravörös spektroszkópiai és ^{31}P valamint ^{13}C NMR-es méréseinek eredményeit, melyekkel a foszfónát és a fém-oxid között kialakult kötések típusát és erősségét jellemezte. A titán- és cirkónium-oxid felületek mellett számtalan cikk szól alumínium-oxidon [Feser, 1997; Maege, 1998; Rohwerder, 1999] kialakult önszerveződő rétegekről. Ramsier [Ramsier, 1988] már 1988-ban foglalkozott foszfónátok fejcsoportjának alumínium-oxidhoz való kötődésével. A különböző funkciós csoportokat tartalmazó vegyületek esetén a leggyakoribb a két oxigénen keresztül történő kötődés volt, néhány esetben azonban három oxigénen keresztül kötésre is volt példa. Bram [Bram, 1997] és szerzőtársai munkájából kiderül, az alumínium felületét a foszfónát molekulái 2 percen belül beborítják, a kialakult réteg rendeződése viszont további három napot vesz igénybe. Az eltelt húsz év alatt számos kutatócsoport vizsgálódott még ezen a rendszeren, a legfrissebb publikációk közül Giza [Giza, 2008] és Hauffman [Hauffman, 2008] cikkét emelném ki, az előbbiben OPA rétegek adszorpciós kinetikáját tanulmányozták plazma-módosított oxiddal borított alumínium felületén, utóbbiban OcPA-val kezelt alumínium-oxid felületeket vizsgáltak XPS és AFM segítségével.

Vasminta mono-foszfónátos felületkezelésről olvashatunk McIntyre [McIntyre, 2005] cikkében. A módosított felületeket XPS-sel és AFM-mel vizsgálta. Az XPS-es analízis során az OPA réteg vastagságának meghatározására is végzett számításokat. A réteg vastagsága (1,65 nm) megegyezett az AFM-es mérések során kapott eredménnyel ($1,7 \pm 0,2$ nm). Mivel a vas-oxid

felületén a hordozó érdekessége miatt közvetlenül nem tudták meghatározni a foszfónátréteg vastagságát AFM-mel, a cikk szerzői azzal a feltételezéssel éltek, hogy az OPA réteg vastagsága megegyezik a csillámon mértekkel.

Az utóbbi években intenzív kutatás folyik alkil-foszfónát származékok korrózióvédelmi célokra történő alkalmazásának területén is [pl. Amar, 2008]. A témában megjelent cikkek támaszkodnak a korábbi, alkil-foszfónátokkal végzett vizsgálatok eredményeire, 2007-ben az *Electrochimica Acta* című folyóiratban megjelent cikkünk is több idézetet kapott [Demadis, 2008; Quinones, 2008; Minet, 2009; Ni, 2009; Devillers, 2009].

A doktori értekezés az alkil-foszfónátok hatásmechanizmusának feltárásáról és a korrózióvédelem területén történő alkalmazásáról szól, de emellett ezeket a vegyületeket számos más területen is felhasználják. Példaként Hanson és McDermott [Hanson, 2005; McDermott, 2007] vizsgálatait említhetjük, akik vékonyfilm-tranzisztorok felületmódosítására alkalmazzák sikeresen a foszfónátokat.

III. Vizsgálati módszerek és kísérleti körülmények

Az alkil-foszfónát monoréteg kialakulásának, szerkezetének illetve korrózióvédő hatásának vizsgálata során többféle módszert alkalmaztunk. A bevezetőben feltett kérdéseket az 1. táblázatban felsorolt a részkérdésekkel egészítettük ki. A kérdések megválaszolásához felhasznált módszereket feltüntettük a táblázatban.

1. táblázat: Megfogalmazott kérdések és a válaszokhoz felhasznált kísérleti módszerek összefoglalása.

Kérdés	Módszerek a kérdések megválaszolásához
<i>1. Hogyan alakul ki a foszfónátréteg a hordozó felületén?</i>	
<i>Mely koncentráció tartományban vannak különálló, micellákat nem alkotó molekulák a vizes foszfónát oldatokban?</i>	felületi feszültség mérése
<i>Hogyan alakul ki a foszfónátréteg a modellfelületként használt csillámon?</i>	atomi erőmikroszkóp (AFM)
<i>Milyen módon alakul ki a védőréteg a vASFelületen? Milyen a réteg kialakulásának időfüggése?</i>	elektrokémiai mérések
<i>Kíséri-e morfológiai változás a vASFelületek foszfónátos kezelését?</i>	atomi erőmikroszkóp (AFM)
<i>2. Mennyire ellenálló az OcPA réteg a korrózióval szemben?</i>	
<i>Milyen mértékben és mennyi ideig védi meg a vASFelületet az OcPA réteg a korróziótól?</i>	elektrokémiai mérések
<i>3. Milyen a kialakított védőréteg szerkezete?</i>	
<i>Milyen a kialakult réteg szerkezete? Valóban monoréteg vastagságú a vASFelületen kialakult réteg?</i>	⁵⁷ Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS), röntgendiffrakció (XRD), pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS), röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS), spektrális ellipszometria
<i>Mennyiben tér el a Mössbauer-spektroszkópiai mérésekre előkészített minták felülete a más módszerekkel vizsgáltakétól?</i>	atomi erőmikroszkóp (AFM)

III.1. Minta-előkészítés és kezelőoldatok

III.1.1. Vaszfelületek előkészítése

A minta-előkészítés első lépése a vaszfelületek (Goodfellow 99,99 % és Armco vas 99,8 %) tükörfényesre történő polírozása volt SiC szemcsés csiszolópapírral (220, 600, 1200, 2000, 4000) és gyémánt szuszpenzióval (9, 6, 3, 1, $\frac{1}{4}$ μm).

Az egyes csiszolási és polírozási lépések között a mintát desztillált vízzel mostuk, illetve etanolban ultrahangos rázatással tisztítottuk.

A konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiai mérésekhez ^{57}Fe -es vasban dúsított (90 %) vasréteget párologtattunk (Hochvakuum-Bedampfungsanlage B30.2, Drezda) fel a vashordozó felületére. A felvitt réteg tapadását kis energiájú (40 keV, 10^{14} ion/cm²) Ar ionokkal végzett ion-bombázás segítségével megnöveltük.

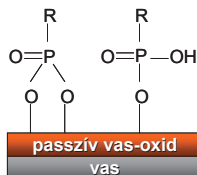
III.1.2. Vasminta passziválása

A vasminták felületén passzív oxidréteg került kialakításra 8,4 pH-értékű borát pufferben (0,15 M H_3BO_3 és 0,0375 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). A mérések előtt argongáz bevezetésével oxigénmentesítettük a rendszert.

A passziválás kettős célt szolgál:

- az irodalomból [Folkers, 1995; Marcinko, 2004] és az előzetes vizsgálatokból tudjuk, hogy az oxidréteggel borított felület kedvezőbb a foszfónát molekulák megkötődéséhez, mint a fémes vaszfelület,
- a borát pufferben történő passziválás során egy jól definiált szerkezetű, reprodukálható réteget alakítunk ki a minta felületén (8. ábra).

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a vas felületén a levegőn kialakult bonyolult összetételű „natív” oxidrétegen az OcPA védőhatása gyengébb volt, mint amikor a tömör szerkezetű, borát pufferben kialakított passzív oxidrétegen végeztük kísérleteinket.



8. ábra: A passzív oxidrétegen kialakított foszfonátréteg vázlata

A polírozott vasmintát műanyag (PVDF 1000) mintabefogóban rögzítettük. Első lépésben a levegőn kialakult oxidréteget távolítottuk el katódos redukcióval ($-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), majd a mintát adott potenciálon (a -400 -tól $+800$ mV-ig (vs. SCE) terjedő tartomány egy adott potenciálján) [Chiba, 2002] egy órán keresztül passziváltuk.

III.1.3. Alkil-foszfonátok előállítása

Az 1-foszfono-alkánok ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-PO}_3\text{H}_2$) homológ sorát (2. táblázat) osztályunkon állították elő a Michaelis-Arbusov módszer alkalmazásával [Ackerman, 1956].

2. táblázat: *Anyagok tulajdonságai.*

	Rövidítés:	Moláris tömeg (g/mol):	Vízben való oldékonyság 25 °C-on	Olvadáspont (°C)
1-foszfono-hexán $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$	HePA	166	jó	104,4-105,1
1-foszfono-heptán $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$	HpPA	180	jó	106,5-107,8
1-foszfono-oktán $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$	OcPA	194	jó	99,6-101,0
1-foszfono-dekán $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$	DPA	222	nehezen	102,0-103,0
1-foszfono-dodekán $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$	DDPA	250	nehezen	100,3-100,9
1-foszfono-hexadekán $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$	HDPA	306	nem	92,0-93,0
1-foszfono-oktadekán $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}$	OPA	334	nem	99,6-100,2

III.1.4. Hordozók kezelése alkil-foszfónát oldatban

III.1.4.1. A foszfónátréteg kialakítása csillám felületén

A rétegekpződési vizsgálatoknál a foszfónátréteget frissen hasított csillám (SPI Supplies V-5) felületén alakítottuk ki. Etanolt és vizet (Milli-Q, Millipore) használtunk oldószerként. A csillámot különböző ideig (4, 30, 120 perc és 24 óra) a kezelőoldatba (1 mM) merítve alakítottuk ki a réteget. A vizes oldatok pH-ját néhány esetben (külön jelölve a dolgozatban) 7,0 értékre állítottuk be NaOH hozzáadásával. A kezelési idő leteltével a felületet Milli-Q vízzel mostuk, és nitrogén gázzal szárítottuk.

III.1.4.2. A foszfónátréteg kialakítása vas felületén

A vas mintákat a 1 mM-os, 7,0-es pH-jú OcPA oldatba merítettük különböző ideig. Az oldat pH-ját NaOH hozzáadásával állítottuk be. A semleges pH választásának két oka volt: savas közegben a fém oldódásának sebessége nagyobb, azonnal megindul a vas korróziója; a foszfónocsoport protonjainak disszociációja fontos a foszfónátok korróziógátló hatásához. Az irodalomból [Kálmán, 2000] szintén tudjuk, hogy a foszfónátok általában semleges vagy gyengén lúgos közegben védik a korróziótól az acélokat.

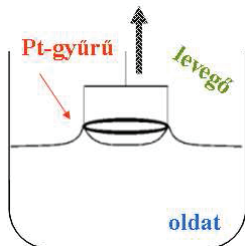
III.2. Felületi feszültség mérése

A felületi feszültség (γ) azzal a munkával egyenlő, amely a felület izoterm és reverzibilis módon végbemenő egységnyi növeléséhez szükséges. A felületi feszültségek mérésére számos eljárást dolgoztak ki [pl. Padday, 1986]. Az alkil-foszfónát oldatok felületi feszültségét du Nouy-gyűrű módszerrel határoztuk meg (9. ábra). E módszer szerint a gyűrűnek a felületből való kiszakításához szükséges erő mérjük. A kiszakítási erő és a felületi feszültség közötti kapcsolatot a következő egyenlet adja meg:

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi R} \quad (6)$$

ahol F a gyűrűre ható húzóerő, R a gyűrű átlagsugara, $4\pi R$ a gyűrű külső és belső kerületének összege, β pedig egy korrekciós tényező, amellyel a húzóerőknek a függőlegestől eltérő irányát és a gyűrű által kihúzott, bonyolult alakú folyadék tömegét vesszük figyelembe. A β a gyűrű méretétől és a határfelület alakjától függ.

A tenziométerről leolvasott felületi feszültség értéke megegyezik a folyadék felületi feszültségével a gyűrű kiszakításának pillanatában. A tökéletes nedvesedés érdekében lángban tisztított platinalgyűrűt használtunk a mérések során, így a valójában mért nedvesedési feszültség ($\gamma \cos \theta$, ahol θ a peremszög) megegyezett a folyadék felületi feszültségével ($\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$).



9. ábra: A felületi feszültség du Nouy-gyűrű módszerrel történő mérésének vázlata

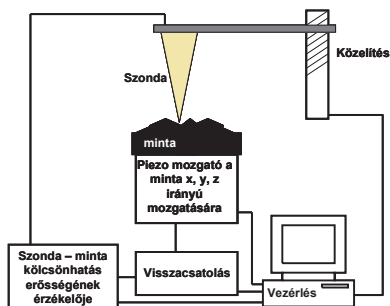
Kísérleti körülmények:

Az alkil-foszfónátok felületi feszültségét vízben, 20°C-on du Nouy-gyűrű módszerrel határoztuk meg egy DST9005 Dynamic Surface Tensiometer készülékkel. A vízben csak a 6-12 szénatom hosszúságú foszfónátok oldódtak fel a 10^{-5} -től 10^{-1} M terjedő koncentráció tartományban (a hosszabb szénláncú (16, 18) vegyületek nem oldódtak fel, így vizsgálatukra sem volt lehetőség).

A vizsgált koncentráció tartományban, etanolban a hosszabb szénláncú vegyületek is jól oldódnak. Az etanolos oldatok felületi feszültségének mérésénél azt tapasztaltuk, hogy a tiszta etanol 22,4 mN/m felületi feszültségétől a mért értékek még igen széles koncentráció tartományban sem tértek el. Ez azzal magyarázható, hogy az alkil-foszfónát molekulák etanolban nem felületaktívak.

III.3. Atomi erőmikroszkóp (AFM)

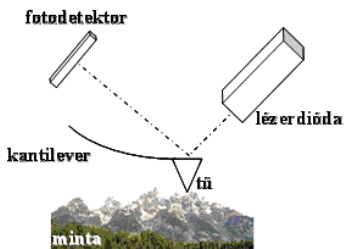
Az AFM a tű és a minta között fellépő erő alapján térképezi fel a minta felületét [Binnig, 1986]. A pásztázó tűszondás mikroszkópok (SPM) közös jellemzője az elektronikus szabályozás, és a piezokerámiákon alapuló tűmozgató rendszer [Kálmán, 2009-2]. A tű hegyét a piezomozgató egyenletesen pásztázza az X irányú sorok mentén és lépteti Y irányban sorról sorra. Egy pásztázó tűszondás mikroszkóp általános elvi felépítését a 10. ábra szemlélteti.



10. ábra: Az SPM készülék működési elve

Az AFM-re jellemző kölcsönhatás erősségét egy érzékeny detektor méri, annak jele alapján az elektronikus szabályzó olyan feszültséget ad a piezomozgatónak, hogy a tű Z irányú elmozdulása következtében a detektor jele, azaz a kérdéses kölcsönhatás erőssége ne változzon. A Z irányú kitérésnek megfelelő feszültséget a rendszer egy választható színskálának megfelelően jeleníti meg a kép X és Y pozícióinak megfelelő helyén (pixelében). Így áll elő az AFM-ek színes, a magas pontokat általában világos, a mélyeket sötét színnel jelölő képe. Ha a minta elég sima ahhoz, hogy a Z irányú mozgítás felesleges legyen, a tűvel gyorsabban lehet pásztázni egy adott átlagos magasságban a minta felett, és a kép a kölcsönhatás erősségnek megfelelően áll elő. Az előbbi változatot állandó kölcsönhatás-erősség, utóbbit állandó magasság módnak nevezzük.

Egy modern fénymutatós AFM mérőfejének szerkezete látható a 11. ábrán. Egy lézerdióda sugara a minta felületét pásztázó tűhegyet tartó rugólapka (cantilever) tükröző hátoldalára esik, ahonnan a négyes osztású detektorra verődik vissza (sok esetben egy segédtükrön keresztül).



11. ábra: Egy modern fénymutatós AFM mérőfejének szerkezete

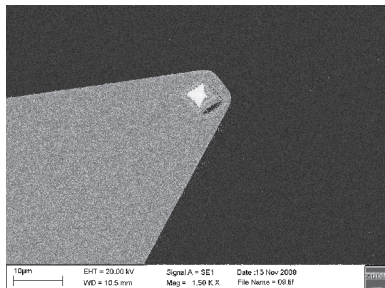
Az AFM-ben a szabályzást vezérlő kölcsönhatás a minta és a szonda között ható „atomi” erő. Ez az erő a szonda mintához való közelítése során először vonzó, majd taszító jellegű és többféle erő (pl. van der Waals erők, Coulomb taszítás, stb.) keverékeként képzelhető el. Kezdetben a tűszonda és minta között ható van der Waals erők vonzóak, ebben a tartományban ún. non-contact üzemmódú AFM képek készíthetők: a szonda nem érinti a minta felszínét, de ha sikerül az állandó rugólapka-lehajlás tartományában tartani a szonda-minta távolságot, az AFM feltérképezi a minta domborzatát. Ezt a tartományt általában rezgetett szondával lehet stabil képalkotásra használni („non-contact” üzemmód). Tovább közeledve a minta felületéhez, a taszító erők jutnak túlsúlyba az erőgörbén. Ebben a tartományban működik a normál, "contact" üzemmódú AFM, de az ún. kopogtató ("tapping" vagy „intermittent-contact") üzemmód is ezt az erőtartományt használja. Az általunk készített felvételeket a legtöbb esetben a felület domborzatának érdekességével (R_{RMS}) jellemeztük. Ez matematikailag a kép minden egyes pixelében tárolt magasság érték (Z) szórását jelenti, ami jól jellemzi a minta érdekességének változásával járó folyamatokat. Meghatározása a következő képlet alapján történik:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum(Z_i - Z_{avg})^2}{N}} \quad (7)$$

ahol Z_{avg} az átlagos Z magasságérték, Z_i az adott pontban meghatározott Z érték, és az N a pásztázott területen belüli pontok (pixelek) száma.

Kísérleti körülmények:

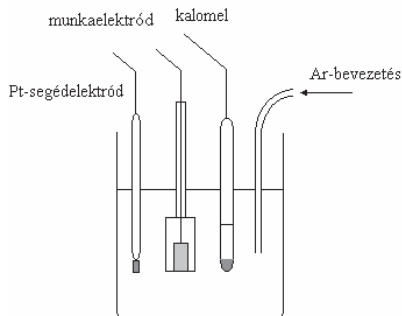
A csillám, illetve vasfelületek morfológiájának változását atomi erőmikroszkóppal (Pico, Agilent-Molecular Imaging, Tempe, Arizona, USA) követtük. Az AFM mérések kontaktusban történtek, a 12. ábrán látható Si_3N_4 tűszondával, melynek rugóállandója $0,12 \text{ N.m}^{-1}$ (Veeco, Santa Barbara, CA, USA). A felvételeket a WSxM programmal értékeltük (www.nanotec.es).



12. ábra: A mérések során használt AFM-tű SEM felvétele

III.4. Elektrokémiai mérések

A fémek felületén lejátszódó korróziós folyamatok különböző elektrokémiai módszerekkel követhetők. Egyes elektrokémiai eljárások a felületek módosítását is lehetővé teszik.



13. ábra: Az elektrokémiai cella elvi vázlata

A mérések során általában egy háromelektrodos cellában dolgozunk (13. ábra). A munkaelektrod maga a vizsgált fémfelület, a másik két elektrod a referenciaelektrod és a segédelektrod.

Katódos redukció:

A katódos redukció során a levegőn kialakított oxidréteget távolítjuk el a vizsgált fém felületéről galvanosztatisztikus körülmények között.

Potenciosztatikus passziválás

A potenciosztatikus passziválás során egy, a passzív tartományból kiválasztott elektródpotenciálon tartjuk a mintát, az idő függvényében mérjük az áramsűrűség változását.

Ciklikus voltammetria

Elektrokémiai aktív anyagok gyors jellemzésére, redoxi-tulajdonságai megállapítására és kinetikai paramétereik meghatározására használt módszer a ciklikus voltammetria (CV) [Varga, 1999]. Ez az elektródon átfolyó áram detektálását jelenti időben lineárisan változó potenciálokon. A voltammogram jellemzője az anódos és a katódos áramcsúcs a hozzájuk tartozó csúcstartomány és potenciálértékekkel. A korróziós rendszerekben az elektród felületén végbemenő oxidációs és redukációs folyamatok vizsgálatára a ciklikus voltammetria jól alkalmazható.

Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia

A minták felületén végbemenő folyamatok elektrokémiai impedanciaspektroszkópia segítségével azonosíthatók. A módszer lényege, hogy az elektrokémiai cellát áramköri elemekkel próbáljuk meg modellezni [Inzelt, 1999].

Ha a stacionárius állapotban lévő elektrokémiai rendszert kis amplitúdójú periodikus jellel perturbáljuk, erre a különböző folyamatok időállandójuknak megfelelően válaszolnak. Az adott potenciál (E) perturbációra kapott áramerősség (I) válasz alapján definiálható a rendszer átviteli függvénye (komplex impedancia):

$$Z(j, \omega) = \frac{\delta E}{\delta I} = Z' - jZ'' \quad (8)$$

ahol $j = \sqrt{-1}$ az imaginárius egység, ω a körfrekvencia, Z' és Z'' az impedancia valós és képzetes komponensei. A (8) egyenlet alapján az impedancia abszolút értéke és fázisa határozható meg:

- impedancia abszolút értéke

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (9)$$

- φ fázisszög

$$\tan \varphi = -\frac{Z''}{Z'} \quad (10)$$

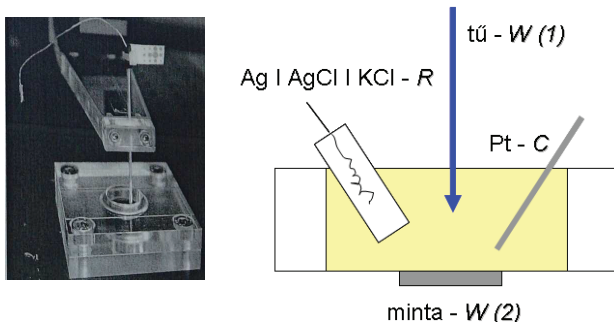
Az elsődleges adatok ábrázolása sok mindent elárul a vizsgált elektrokémiai rendszer viselkedéséről. Az eredményeket komplex-sík impedanciadiagramon (Argand- vagy Nyquist-diagram) vagy Bode-diagramon ábrázolhatjuk. Előbbinél a komplex impedancia képzetes részét (Z'') a valós rész függvényében (Z') tüntetjük fel adott frekvenciaértéknél, utóbbinál a frekvencia logaritmusának függvényében mutatjuk be az impedancia abszolút értékét ($\log|Z|$) illetve a fázisszöget (φ).

Az impedanciadiagramok értékelését megkönnyíti a folyamatok analóg áramkörökkel történő modellezése, ezek áramköri elemeket tartalmaznak.

Pásztázó elektrokémiai mikroszkópia (SECM)

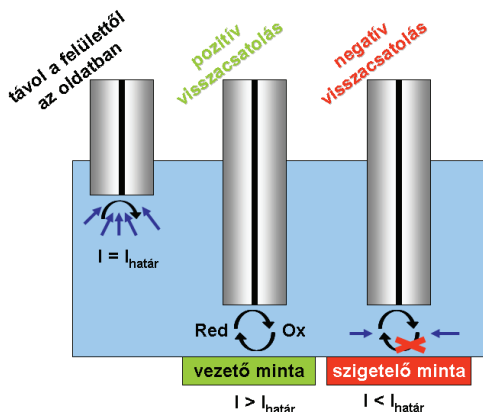
A pásztázó elektrokémiai mikroszkóp működése során egy precíziós pozicionálóval mozgatott mikroméretű elektrokémiai érzékelővel (elektróddal) végigpásztazza a vizsgálandó területet és a

mérőcsúcs pillanatnyi környezetére jellemző kémiai adatokat gyűjt. A térkoordináták és az adott helyen gyűjtött mérési adatok alapján történik az értékelés, a lokális kémiai jellemzők képi megjelenítése [Csóka, 2002]. A pásztázó tűszonda a munkaelektrod, a cellába ezen kívül egy segédelektrod és egy referenciaelektrod merül (14. ábra). A készüléknél mód nyílik a befogott minta polarizációjára is, második munkaelektroddal kapcsolva azt.



14. ábra: A SECM cellája a pásztázó szondával (W – munkaelektrod, R – referenciaelektrod, C – segédelektrod)

A vizsgált minta felületének közelében megváltozik a tűszondával mért áram értéke attól függően, hogy a minta anyaga vezető vagy szigetelő (15. ábra). Elektrokémiailag reverzibilis elektroaktív komponens jelenlétében (visszacsatolós módszer), ha a tűszondát egy szigetelő felülethez közelítjük, az alkalmasan megválasztott elektródpotenciál mellett észlelhető áram csökkenni kezd, mivel az elektroaktív reagensnek az elektród felületére történő diffúzióját a felület közelsége gátolja (negatív visszacsatolás). Egy vezető felülethez közelítve a mikroelektrodot, az annak felületén keletkező anyag eljut a vezető felületre. Ott az ellentétes változás zajlik le, amelynek terméke ismét az elektród felületére juthat. Így növekszik az elektródon átalakulni képes anyag lokális koncentrációja. Kis elektród – céltárgy távolság esetén tehát az áramintenzitás nő, azaz pozitív visszacsatolást tapasztalunk.



15. ábra: Az SECM működés elvének vázlata

A minta felülete felett pásztázva elektrokémiai térkép készíthető a vizsgált felületről.

Kísérleti körülmények:

Az elektrokémiai méréseket a Solartron 1286 ECI and PAR Model 283 készülékkel végeztük. Segédelektrodként platinahálót, referenciaelektrodként telített kalomel elektródot használtunk. A dolgozatban feltüntetett valamennyi potenciál értéket ehhez a referenciaelektroddhoz képest adtuk meg (kivéve, ha ezt külön jelöljük).

Az elektrokémiai impedancia méréseknél a Solartron 1286 potenciosztátot és az 1250-es frekvenciaválasz analizátort használtuk. Az impedanciadiagramokat a nyitottköri potenciálon mértük a 30 kHz-től az 1–10 mHz-ig terjedő tartományban (10 pont/dekád). A spektrumok felvételénél és a két mérés közötti várakozási időnél figyelembe vettük a nyitottköri potenciál időbeni esetleges eltolódását. Az impedancia diagramokat a foszfónát oldatban (pH = 7,0) vettük fel. A korróziós védőhatás vizsgálatánál 0,1 M-os NaClO_4 oldatban mértünk.

A pásztázó elektrokémiai mikroszkópos (SECM, Sensolytics GmbH) mérések során az elektrolitoldat 0,5 mM ferrocén-metanolt és 0,1 M Na_2SO_4 -ot tartalmazott. 10 μm átmérőjű Pt munkaelektrodot, Ag/AgCl (3 M KCl) referenciaelektrodot és Pt segédelektrodot használtunk a mérések során.

III.5. Az ^{57}Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS)

A Mössbauer-spektroszkópia alapjai

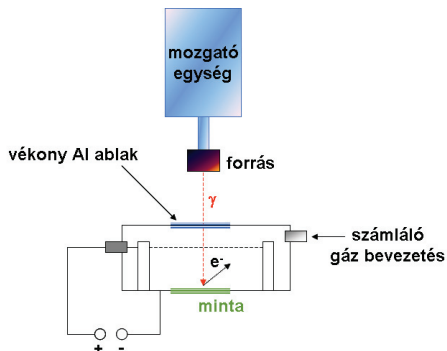
A Mössbauer-spektroszkópia [Vértes, 1979] alapjául szolgáló effektust Rudolf Mössbauer fedezte fel 1958-ban. Felismerte, hogy a forrást és az abszorbenst merev rácsban rögzítve létrehozható az atommagok visszalökődésmentes γ -sugár rezonanciaabszorpciója. Transzmissziós geometriában a Mössbauer-spektrum felvétele során az abszorbens (legtöbbször a vizsgálandó anyag) γ -sugár abszorpcióját mérjük a forrás abszorbenshez viszonyított mozgató sebességének, azaz a Doppler-sebesség függvényében, ezért a spektrumok vízszintes tengelyén a mozgató sebesség szerepel.

A berendezés fő részei a Mössbauer-sugárforrás a mozgatóberendezéssel, az abszorbens és az azt hűtő (fűtő) kriosztát (kályha), a detektor, a spektrométervezérlő, a jelfeldolgozó és sokcsatornás analízátor.

A Mössbauer-spektrumokban magenergianívók közti megengedett átmeneteknek megfelelő vonalakat látunk. A vonalak spektrumbeli helyzete, intenzitása, vonalszélessége, és esetlegesen fellépő felhasadása függ az atommagok és elektronok között fellépő elektromos és mágneses, úgynevezett hiperfinom kölcsönhatásoktól. Ez annak a következménye, hogy a mag az elektromos töltése és a kvadrupólusnyomatéka folytán kölcsönhat a környező elektronok töltéseloszlásával, valamint a mágneses nyomatéka révén pedig kölcsönhat az elektronok által a mag helyén létrehozott mágneses térrel. Ennek alapján a Mössbauer-spektrumokat jellemző Mössbauer-paraméterekből a mag helyén lévő lokális elektronsűrűségre, lokális elektromos térgradiensre és lokális mágneses tér értékére kaphatunk információt.

Konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS)

Az abszorbensben a Mössbauer-effektus révén gerjesztett állapotba jutott atommagok bomlását is tanulmányozhatjuk, amikor a detektort a beeső sugárzás irányához képest a 180° -t megközelítő nagy szögben, ún. 2Π geometriában helyezzük el. Ilyenkor nemcsak a γ -sugárzást detektálhatjuk, mivel a Mössbauer-nívó bomlása legtöbbször nemcsak foton, hanem konverziós elektron kibocsátásával (16. ábra) is végbe mehet. Ez történik a leggyakrabban alkalmazott Mössbauer-mag, a ^{57}Fe esetében is. Ilyenkor minden egyes fotonra közel 9 emittált konverziós elektron jut.



16. ábra: A CEMS készülék felépítésének vázlata

A konverziós elektronokat úgy detektáljuk, hogy a mintát egy gáztérben működő proporcionális számláló belsejébe helyezzük. A konverziós elektronok a minta legfelső (kb. 100 nm) rétegéből érkeznek, a kapott szerkezeti információ tehát innen származik.

Kísérleti körülmények:

A CEMS méréseket szobahőmérsékleten végeztük [Kálmán, 2005] 1GBq aktivitással rendelkező $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioaktív forrással, állandó gyorsulást alkalmazó, általánosan elterjedt Mössbauer spektrométer (WISSEL) és $\text{He}-4\%\text{CH}_4$ gáz keverékével működő CEMS detektor (RANGER) segítségével.

A spektrumok értékelésénél a MOSWINN [Klencsár, 1996] programot alkalmaztuk. Az izomereltolódásokat az α -vashoz képest adtuk meg.

III.6. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció során röntgensugarak hajlanak el az atomok elektronburkán. A két vagy több atomról szórt sugárzás interferál egymással, és a detektorban interferenciakép jelenik meg. A sugárzás intenzitása azokban az irányokban lesz számottevő, amelyekben az egymás alatti rácscsíkokról szóródott sugárzás interferenciája révén nem oltják ki, hanem erősítik egymást. Az erősítés feltétele, hogy a sugarak útkülönbsége a hullámhossz n egészszámu többszöröse legyen [Burger, 1999]. Egy adott hullámhossz esetén az útkülönbség a Bragg-törvénynek megfelelő (11):

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (11)$$

ahol d a rácsállandó, Θ a röntgensugár beesési szöge, λ hullámhossz, n pedig pozitív egész szám.

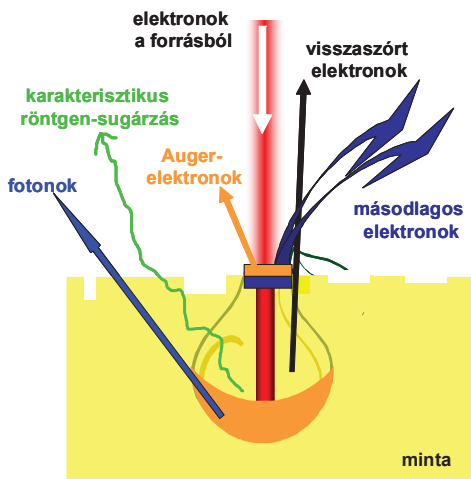
Kísérleti körülmények:

Röntgen por-diffraktogramok felvétele Co K α sugárzással és β szűréssel történt. A minták röntgen por-diffraktogramját a számítógéppel irányított DRON-2 röntgendiffraktométerrel vettük fel. A diffraktogramokat 5 és 140° 2 Θ között, 0,2° min⁻¹ léptetési sebességgel szobahőmérsékleten rögzítettük. A kiértékelés az EXRAY [EXRAY, 1996] programmal történt.

III.7. Pásztázó elektronmikroszkóp energiadisziperzív röntgen-analizátorral (SEM-EDS)

Az energiadisziperzív röntgenspektrométerrel ellátott pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDS) lehetővé teszi szilárd minták felületi, morfológiai vizsgálatát, pontszerű elemanalízist, illetve elemösszetétel térképének elkészítését.

A SEM a morfológiai vizsgálatokat egy másodlagos elektron (secondary electron – SE) és egy visszaszórt elektron (back scattered electron – BSE) detektorral végzi. A készülékkel elektromosan vezető vagy vezető réteggel bevont minták vizsgálhatók nagy illetve kis vákuum alatt (10-100 Pa) lévő mintakamrában. A vizsgált anyag felületi elemösszetételének meghatározására a SEM-hez csatlakozó energiadisziperzív röntgenspektrométerrel (EDS/EDX/EDAX) van lehetőség. Az elektronsugaras mikroanalízis annak a röntgensugárzásnak a mérésén alapul, amelyet az analizálandó mintában a mikroszkóp elektronnyalábja kelt (17. ábra). A gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza arra az elemre jellemző, amely kibocsátotta, intenzitása pedig a kibocsátó elem koncentrációjával arányos. A mintából érkező röntgensugarakat egy Si(Li) detektor regisztrálja. A detektor a bórnál nagyobb rendszámú elemek jelenlétét képes kimutatni [Csanády, 2009].



17. ábra: Az elektronnyaláb és az anyag kölcsönhatása

Kísérleti körülmények:

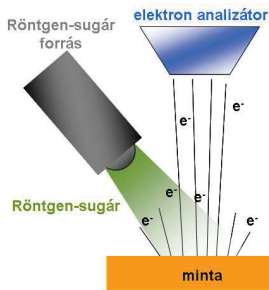
A morfológiai vizsgálat a ZEISS 40XVP pásztázó elektronmikroszkóppal, az elemanalízis az Oxford Instruments INCAx-sight röntgenspektrométerrel történt.

III.8. Röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS)

Felületek kémiai összetételének meghatározására fejlesztették ki az XPS-t. A módszer fotoelektronos effektuson alapul (18. ábra). A mérés során alkalmazott röntgensugarak energiája elég nagy ahhoz, hogy a nem-kötő elektronok mintából történő kilépését idézze elő. A belső héjak elektronjai erősebben kötődnek, ezek leszakításához röntgen-fotonokra van szükség. Adott energiájú besugárzás esetén a kilépő elektronok energiája jellemző a mintában lévő elemekre és azok kémiai környezetére. A módszer segítségével nemcsak az elemi összetétel, hanem az adott elem kötési állapotai is meghatározhatók.

Sugárforrásként leggyakrabban a magnézium vagy az alumínium ún. K_{α} sugárzását használják. Az MgK_{α} sugárzás 1253,7 eV és 1253,4 eV, a AlK_{α} sugárzás 1486,3 és 1486,7 eV energiájú összetevőkből álló dublett. A jó felbontású spektrumok felvételéhez sokszor célszerű monokromatikus sugárzást használni, amelyet a röntgensugárzás hullámhosszának megfelelően

atomi méretű „optikai rács” segítségével, azaz szilícium egykristályon történő diffrakció útján hoznak létre.



18. ábra: Az XPS működésének elvi vázlata

Kísérleti körülmények:

A röntgenfotoelektron spektroszkópai méréseket az OMICRON Nanotechnology GmbH készülékével végeztük.

A fotoelektronokat nem monokromatizált Al K_{α} (1486,6 eV) sugárzással gerjesztettük. A spektrumokat normál emissiónál (a mintafelület normálisa egybeesik az energiaanalízátor lencserendszerének tengelyével) vettük fel konstans analízátor transzmissziós energia üzemmódban. Az áttekintő spektrumoknál 50 eV transzmissziós energiát, a részletes spektrumoknál 30 eV-t alkalmaztunk, ekkor a felbontás jobb, mint 1 eV. A spektrumok értékelésénél Gauss-Lorenz összeg csúcsokat illesztettünk a Shirley vagy lineáris háttér eltávolítása után. A minta esetleges töltődésének kompenzációjához a kötésienergia-skálát a C 1s spektrum fő komponense (285,0 eV kötési energia) segítségével kalibráltuk.

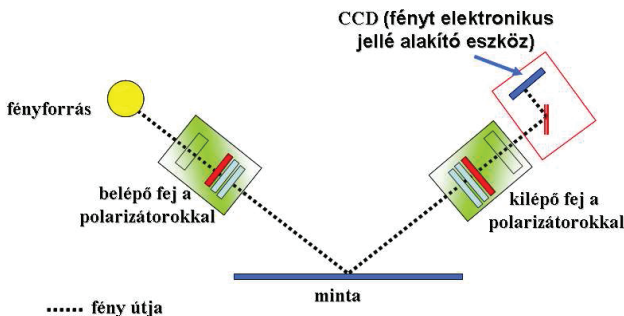
A mért adatokat a XPS MultiQuant szoftver segítségével értékeltük [Mohai, 2004].

III.9. Spektrális ellipszometria

Az ellipszometria egy optikai módszer, mellyel roncsolásmentesen kaphatunk információt bonyolult felületi szerkezetekről (19. ábra).

A spektrális ellipszometria az a mérési módszer, amellyel a mintára beeső polikromatikus fény visszaverődés utáni polarizációs állapotváltozását határozhatjuk meg. Lényegében egy polarizációs interferencia mérés történik, vagyis két különböző módon polarizált fény önmagával

való interferenciáját hasonlítjuk össze. A módszer fő előnye az, hogy az optikai komplex mennyiségek reális és képzetes részét egyszerre, direkt módon, egy mérésből kapjuk meg.



19. ábra: A spektrális ellipszométer felépítésének vázlata

Az ellipszometriás vizsgálat során a fény polarizáltságának megváltozását mérjük a minta felületéről történt visszaverődés hatására. Lényegében a p és s polarizáció komplex Fresnel visszaverődési koeficienseinek ρ arányát határozzuk meg. Ezt az arányt két adat, a Ψ és Δ írja le:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (12)$$

ahol r_p és r_s az anyag törésmutatói (Fresnel-törvénye alapján). Az ellipszometrikus adatokat gyakran I_s/I_c formában tüntetik fel. Ezek ténylegesen a fázismodulált rendszer nyers eredményei. Előnyük a Ψ és Δ -hoz képest, hogy ugyanabban a -1-től 1-ig terjedő tartományban vannak az értékeik, és azonos, konstans hibájuk van az egész tartományon belül.

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (13)$$

$$I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (14)$$

Kísérleti körülmények:

A spektrális ellipszometriás (Horiba Jobin Yvon) mérés során, a paraméterek a következők voltak:

- a passzív oxidréteg vizsgálatánál:

spektrális tartomány: 827 – 190 nm

beesési szög: 56°

- a foszfónátos vizsgálatoknál:

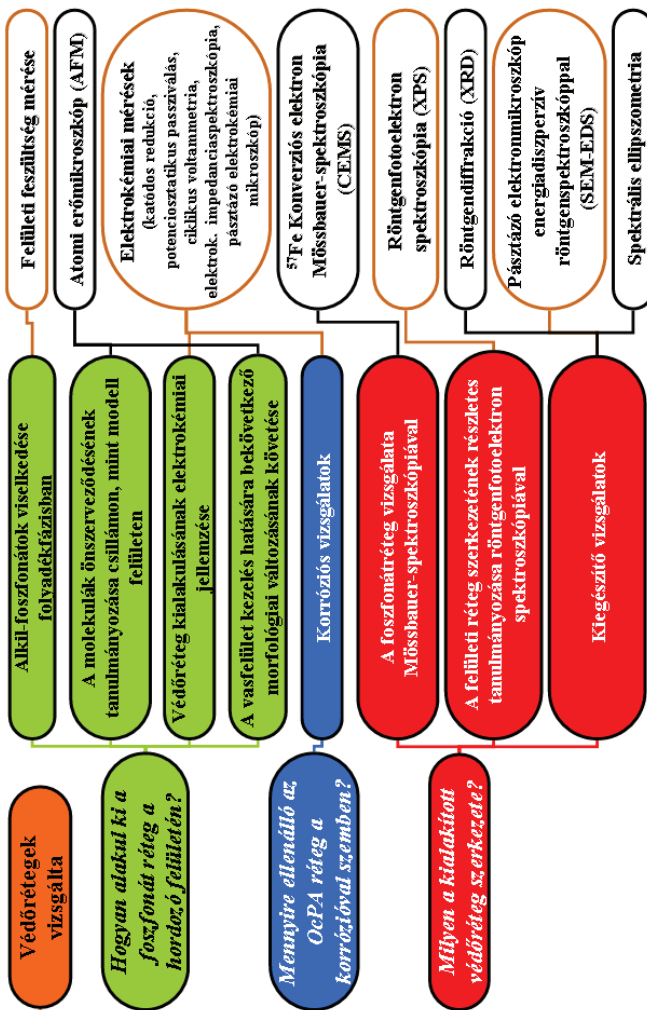
spektrális tartomány: 430 – 850 nm

beesési szög: 65°

Az adatok értékelését a DeltaPsi2™ szoftver segítségével végeztük.

IV. Eredmények és értékelésük

A kutatómunka eredményeinek bemutatása és értékelése a bevezetőben felvetett három kérdés köré épül (20. ábra):

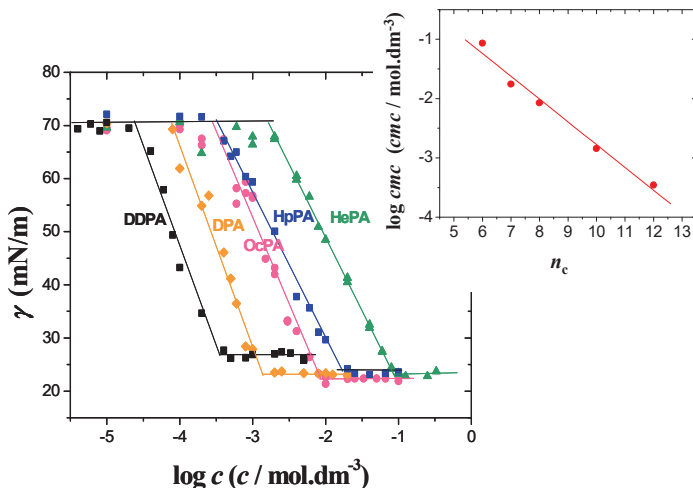


20. ábra: A kutatási eredmények bemutatását összefoglaló folyamatábra

IV.1. Foszfónátrétegek kialakulása

IV.1.1. Alkil-foszfónátok viselkedése folyadékfázisban

Az alkil-foszfónátok rétegeképző tulajdonságainak vizsgálata előtt elengedhetetlen volt a molekulák folyadékfázisú viselkedésének tanulmányozása. Az önszerveződő molekulák oldatainál fontos a kritikus micellaképződési koncentráció (*cmc*) meghatározása. Ennek ismeretében eldönthetjük, hogy a hordozó felületén kialakult réteg egyedi molekulákból vagy micellák megkötődésével alakult-e ki. Az irodalomban alkil-foszfónátok *cmc*-jének meghatározására csak néhány példát találunk [Demchenko 1972; Yaroshenko, 1973; Schulz, 1978; Klose, 1982; Schulz, 1996; Minardi, 1997]. Az egész homológ sort, azonos hőmérsékleten eddig még nem vizsgálták, a legtöbb mérést a vegyületek mono- és di-nátrium sóival végezték. Munkánk során szisztematikusan határoztuk meg a *cmc* értékét felületi feszültség mérésével (21. ábra), a kapott eredményeket összehasonlítottuk az irodalmi adatokkal (3. táblázat).



21. ábra: A felületi feszültség (γ) az oldatkonzentráció függvényében, illetve a *cmc* függése az alkylánc hosszától (n_c)

A 21. ábra a mért felületi feszültségértékeket mutatja a koncentráció logaritmusának függvényében. A felületi feszültség a tiszta víz 72,8 mN/m értékéről csökken egészen kicsi

22-26 mN/m értékekig. A görbék lefolyásából nyomon követhető a micellák képződése az oldatokban és meghatározható a *cmc* értéke.

Az alacsony felületi feszültség értékek a *cmc*-nél a molekulák fejcsoportjának erős kölcsönhatását jelzik a víz molekuláival, illetve az alkil-foszfónátok jelentős felületaktív hatását mutatják. A korábbi tapasztalatoknak megfelelően a *cmc* értéke az alkállanc hosszának növekedésével csökken. Ez a klasszikus viselkedés látható a 21. ábra jobb felső sarkában elhelyezett grafikonon, ahol a $\log(\text{cmc})$ értékeket az alkállanc szénatom számának (n_c) függvényében tüntettük fel.

3. táblázat: A kísérletileg meghatározott *cmc* értékek összehasonlítása az irodalmi adatokkal.

n_c	Saját adatok		Irodalmi adatok	
	<i>cmc</i> (M)	γ_{cmc} (mN/m)	<i>cmc</i> (M)	Ref.
6	$8,6 \cdot 10^{-2}$	23,1		22 °C-on [Klose, 1982] 25 °C-on [Schulz, 1996] 25 °C-on [Schulz, 1996] 25 °C-on [Minardi, 1997]
7	$1,8 \cdot 10^{-2}$	24,0		
8	$8,5 \cdot 10^{-3}$	22,3	10^{-2}	
10	$1,4 \cdot 10^{-3}$	23,2	$1,66 \cdot 10^{-3}$	
12	$3,5 \cdot 10^{-4}$	26,9	$1,04 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$	

Lineáris függést figyelhetünk meg, ahol a görbe meredeksége egy-egy metilénecsoport hozzájárulását jelzi a micellák kialakulásának folyamatához. A foszfónát oldat *cmc*-jének függése az alkállancok hosszától a (15) egyenlettel írható le:

$$\log(\text{cmc}) = 1,07 - 0,38n_c \quad (15)$$

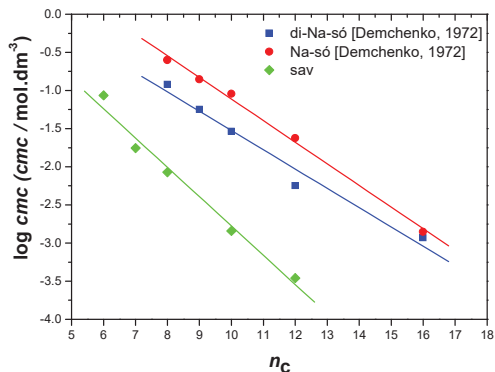
Az amfifil molekuláknál az egyenes meredekségének jellemző értéke általában 0,3 körüli, a nemionos felületaktív anyagokra max. 0,5. Az általunk meghatározott érték a 0,3 és 0,5 közötti tartományba esik.

Vizsgálataink alapján a vASFelületek kezelésénél 1 mM-os 1-foszfono-oktán (OcPA) vizes oldatával dolgoztunk, ez a koncentráció egy nagyságrenddel kisebb a *cmc*-nél, így oldatunkban különálló molekulák vannak, melyek nem képeznek micellát.

A 12 szénatomnál hosszabb láncú alkil-foszfónátok vízben nem, etanolban viszont kiválóan oldódnak. A molekulák önszerveződését a vizes oldatokkal azonos koncentrációjú etanolos oldatból is megvizsgáltuk (lásd IV.1.2. fejezet).

A micellaképződés pH-függése

Összehasonlítottuk a foszfonsavak általunk meghatározott *cmc* értékeit az irodalomban publikált [Demchenko, 1972] mono- és di-nátrium-foszfónátsók *cmc* értékeivel. A 22. ábrán a mért és az irodalmi *cmc* adatok láthatók a foszfónátmolekula alkillánc hosszának függvényében. A foszfónátsók a foszfonsavakhoz képest jobban oldódnak a vízben, funkciós fejcsoportjuk polárosabb. A fejcsoport töltésének növekedésével párhuzamosan a *cmc* értékének egy-egy nagyságrenddel történő növekedése figyelhető meg. Ennek alapján biztosak lehetünk abban, hogy az általunk használt, NaOH hozzáadásával semleges pH-ra (pH = 7,0) beállított OcPA kezelőoldatok 1 mM-os koncentrációja is legalább egy nagyságrenddel kisebb, mint az oldatok *cmc*-je, azaz az oldatokban különálló molekulák vannak.



22. ábra: Az alkil-foszfónátok és nátrium sóik kritikus micellaképződési koncentrációjának (*cmc*) az alkilláncok hosszától (n_c) való függése

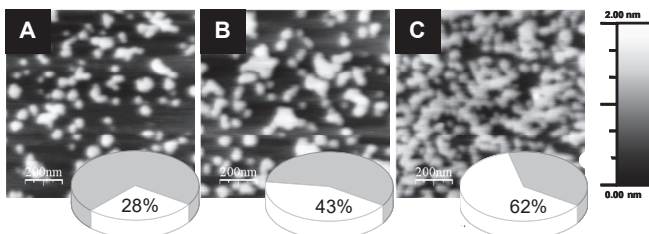
IV.1.2. A molekulák önszerveződésének tanulmányozása csillámon mint modellfelületen

A molekulák önszerveződését elsőként csillámon mint modellfelületen tanulmányoztuk. A csillám atomi léptékben sík felületén a hordozó túlzott érdekessége nem zavarja a rétegek kialakulásának vizsgálatát, és így viszonylag egyszerűbb nagyobb felbontású AFM-es felvételeket készíteni. Hasonló modellkísérletekre az irodalomban is találunk példákat (részletesen lásd a II.2.

fejezetben). Egyes cikkekben [McIntyre, 2005] arról is olvashatunk, hogy a csillámon és a vasfelületen kialakított foszfónátréteg vastagságát azonosnak tekinthetjük. A polikristályos vas felületén a kialakított réteg vastagságát AFM-mel nem tudjuk meghatározni a hordozó nagyfokú érdessége miatt.

IV.1. 2. 1. Önszerveződés etanolos oldatból

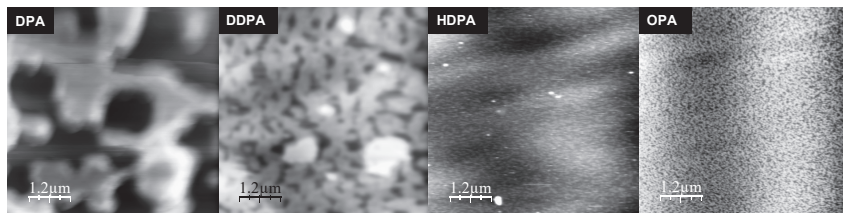
A kutatómunka során vizsgáltuk a foszfónátréteg időbeni kialakulását. A kezelési idő hosszától való függést a 23. ábra mutatja be.



23. ábra: Az OPA réteg kialakulása a csillám felületén ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ felvétel) etanolos oldatból és a felület borítottságának százalékos aránya (A – 5 perc, B- 120 perc, C- 24 óra kezelés után)

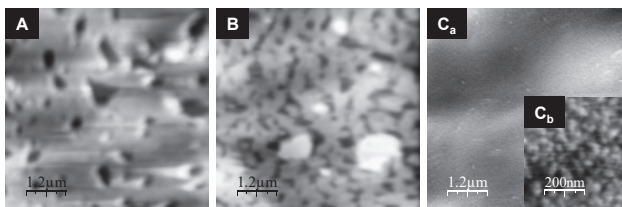
Kis szigetek kialakulását (23A. ábra), növekedését (23B. ábra), majd réteggé való összenövését (23C. ábra) figyelhetjük meg a felvételeken. Az $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ -es felület borítottsága a kezdeti (5 perces kezelés után) 28 %-ról 62 %-ra változott, az egy napos kezelés végére. Az eredmények összhangban vannak az irodalomban, módosított csillám felületen végzett AFM-es mérések megfigyeléseivel [Woodward, 1996-1; Woodward, 1996-2].

A felületi réteg kialakulásának sebessége függ az alkilláncok hosszától. Ezt mutatja be a 24. ábra, melyen különböző alkillánc hosszúságú foszfónátokkal 30 percig kezelt csillámfelületek ($6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$) láthatók.



24. ábra: A különböző alkillánc hosszúságú (DPA – 10, DDPA – 12, HDPA – 16 és OPA – 18 szénatomú alkillánc) foszfónátokkal 30 percig kezelt csillámfelület AFM felvétele ($6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$)

A rövidebb láncú DPA, DDPA esetén nagyobb borítatlan felületeket figyeltünk meg, míg azonos kezelési időnél a hosszabb szénláncú (HDDPA és OPA) molekulák szigeteinek eloszlása egyenletes a felületen. A felvételek azt mutatják, hogy a rétegeképződés sebessége függ a foszfónátok alkilláncának hosszától, a rövidebb alkilláncú vegyületek (DPA, DDPA) lassabban alakítanak ki összefüggő foszfónát-réteget, mint a hosszabb alkilláncú molekulák (HDDPA, OPA). A hosszabb alkilláncok esetén gyorsabb a molekulák adszorpciója a felületre [Schwartz, 2001], ezáltal felgyorsul a gócképződés, és az alkilláncok között ható intermolekuláris kölcsönhatásoknak (elsősorban van der Waals erők) köszönhetően a szigetek növekedése is.

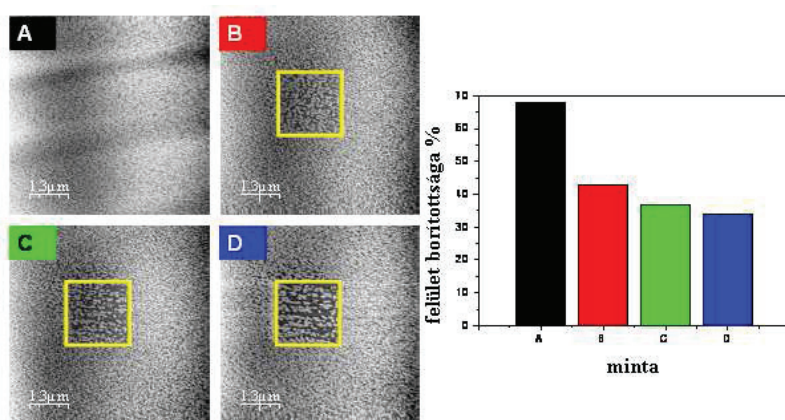


25. ábra: A DDPA-val kezelt csillámfelület AFM felvétele ($6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$) 5 perc (A), 30 perc (B) és 120 perc (C_a , C_b - $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) után

Hosszabb kezelés után a rövidebb alkilláncú vegyületek esetében is megfigyelhetjük a felület nagyobb, egyenletesebb borítottságát, mint azt a 25. ábra mutatja a DDPA esetén. 120 perc kezelés után a foszfónát szigetek egységesen borítják a csillám felületét, hasonlóan a 24. ábrán, a HDDPA és OPA esetén bemutatott felvételekhez. A nagyobb felbontású $25C_b$ ábrán jól láthatók csillámon egymáshoz szorosan illeszkedő szigetek.

A foszfónát fejcsoport és a hordozófelület közötti kölcsönhatást az AFM tűszondája és a módosított csillámfelület közötti kölcsönhatási erő változtatásával végzett kopásállósági vizsgálat során tanulmányoztuk (26. ábra). Egy $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ -es területet úgy pásztáztunk, hogy közben tízszeresére növeltük a minta és az AFM-tű közötti kölcsönhatási erőt. A felvételek a kezelt csillámot, illetve az 1, 2 és 3 órán át tartó tesztelés utáni állapotot mutatják. A felület borítottsága 70%-ról körülbelül a felére csökkent. A legnagyobb relatív változást a felület borítottságában az első óra koptatás után tapasztaltuk. A második és a harmadik óra után jelentősen már nem csökkent a foszfónát szigetekkel borított felület aránya.

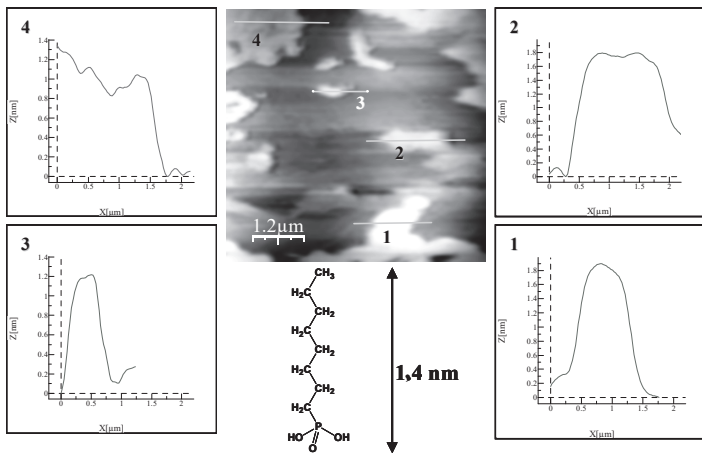
A kopásállósági vizsgálat megerősítette – az önszerveződött réteg fele, még 3 óra koptatás után is a hordozó felületén található - a foszfónát fejcsoportja és a csillám közötti erős kölcsönhatást.



26. ábra: Az 1-foszfono-oktadekánnal kezelt csillámfelület AFM felvétele ($6,5 \mu\text{m} \times 6,5 \mu\text{m}$) a koptatási teszt előtt (A) és után (1 óra után – B; 2 óra után – C; 3 óra után – D). A négyzet a koptatott $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ -es terület határát jelöli. Jobb oldalon a felület relatív borítottságának százalékos aránya látható a koptatás egy-egy órás lépései után

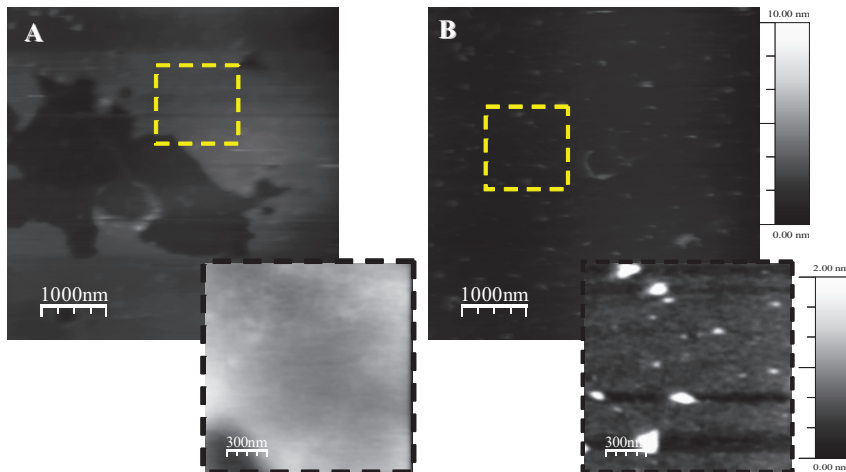
IV.1.2.2. A foszfonátréteg kialakulása vizes közegben

Az etanolos oldatok mellett a vizes OcPA oldatokban kialakult önszerveződött rétegeket is vizsgáltuk atomi erőmikroszkóppal a modellfelületként használt csillámon. Ugyanilyen vizes oldatokban módosítjuk az előzetesen passzívált vasminták felületét (lásd a IV.1.3-as fejezettől). A 27. ábrán a 18 óráig OcPA oldatban ($\text{pH} = 7,0$) kezelt minta $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ -es AFM képe látható. Az AFM felvételen feltüntettük azokat a vonalakat (1, 2, 3, 4-es számmal jelölve), melyek mentén keresztmetszeti analízist végeztünk a képértékelő program segítségével. A keresztmetszeti profilok az AFM felvétel két oldalán láthatók. A felvételek elemzése alapján monomolekuláris vastagságú foszfonát szigetek kialakulását figyeltük meg vizes oldatokból. A felületkezelés hatására kialakult OcPA szigetek (27. ábra) átlagos vastagsága $1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$, amely gyakorlatilag megegyezik a molekula $1,4 \text{ nm}$ (*all-transz*) hosszával.



27. ábra: Az OcPA vizes oldatával (18 óra kezelési idő, pH = 7,0) kezelt csillám AFM felvétele ($6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$) és a kialakult szigetek keresztmetszeti analízise

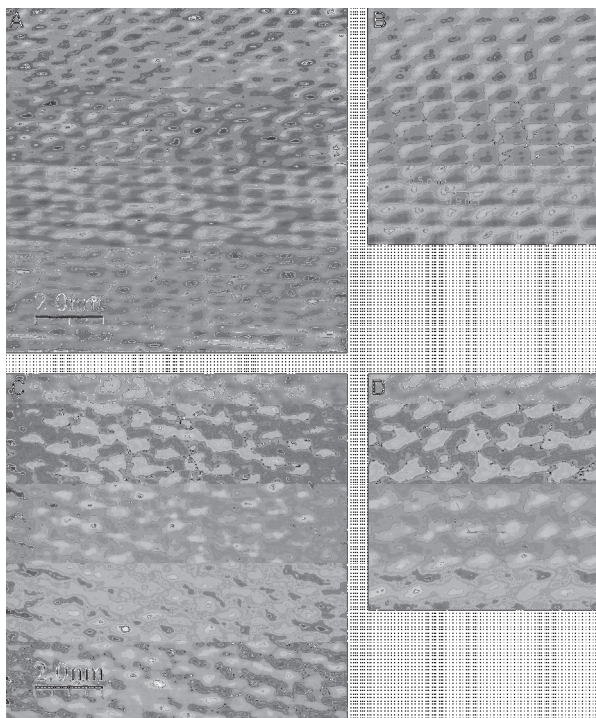
Tapasztalataink alapján a vizes közegben lassabban épülnek ki a rétegek az etanolos oldatokhoz képest. A 28. ábrán a 120 perces etanolos (A) és vizes (B) OcPA oldatban kezelt csillám felületéről készült AFM felvételek láthatók.



28. ábra: Az OcPA réteg kialakulása csillám felületén 1 mM-os etanolos (A) és vizes (B) oldatból. Az AFM felvételek ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$; $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$) 120 perces kezelés után készültek

Az etanolos oldattal kezelt minta esetében szándékosan egy nagyobb hibahelyről készített felvételt mutatunk be, érzékeltetve, hogy a hibahely körül egységes réteg alakult ki a foszfónát szigetekből ($1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ -es felbontáson nézve – lásd a szaggatott vonallal jelölt képet). A vizes oldatban kialakított réteg esetén még jól kivethetők az egymástól elkülönülő szigetek az azonos felbontású AFM felvételen (28B. ábra). A vizes közegben az önszerveződő rétegek etanolos közeghez viszonyítva időben elnyúló kialakulása a lassúbb rendeződési folyamatnak köszönhető (lásd II. 2. fejezet).

A kezeletlen csillám és az OcPA oldatban ($1\ \text{mM}$, $\text{pH} = 7,0$) 24 órás kezelés során kialakult foszfónátréteg atomi felbontású AFM képe látható a 29. ábrán. A csillámról készült $10\ \text{nm} \times 10\ \text{nm}$ -es (29A. ábra) felvétel mellett feltüntettük a kép Fourier-szűrt részletét (29B. ábra).



29. ábra: Atomi felbontású AFM felvétel ($10\ \text{nm} \times 10\ \text{nm}$) a csillám felületéről (A) a kép Fourier-szűrt részletével (B) és a vizes oldatban ($\text{pH} = 7,0$) 24 órás kezeléssel kialakított OcPA rétegről (C) a kép Fourier-szűrt részletével (D)

A foszfónátos kezelés hatására a foszfónát fejcsoport megkötődik a csillámon, a módosított felület atomi felbontású AFM-es pásztázása során az alkilláncok kifelé álló metilcsoportjainak egymáshoz viszonyított helyzetéről kapunk információt (29C. és 29D. ábra). A hordozó felületének módosítását tükrözi, hogy a foszfónátrétegről készített AFM felvétel Fourier-szűrű képrészetlen (29D. ábra) mért rácsállandók értéke (0,8 nm és 0,9 nm) különbözik a csillám (29B. ábra) rácsállandóitól (0,5 nm és 0,9 nm). A metilcsoportok hexagonális illeszkedését figyeltük meg, az OcPA réteg felületének szerkezete követi a hordozó csillámfelület hexagonális szerkezetét. Hasonló illeszkedést tapasztalt Neves [Neves, 2000; Neves, 2001] etanolos OPA oldatokban a csillám felületén önszerveződött rétegek AFM-es vizsgálata során.

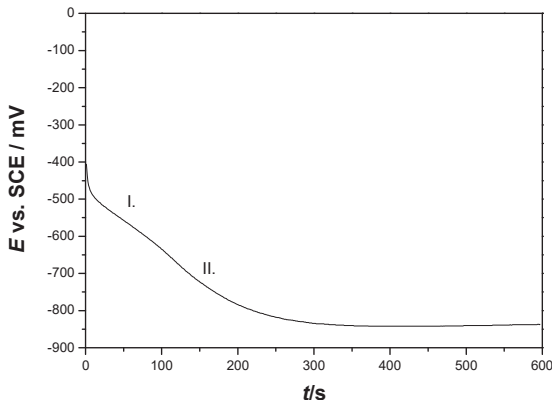
IV.1.3. Védőréteg kialakulásának elektrokémiai jellemzése

Az alkil-foszfónátrétegek kialakulását elektrokémiai módszerekkel követtük előzetesen passzívált polikristályos vasfelületen. A foszfónát molekulák megkötődéséhez elengedhetetlen a hordozón kialakuló oxidréteg jelenléte (lásd IV.1.3.4.). A foszfónát védőréteg létrejön (lásd IV.1.3.3.) a levegőn spontán kialakuló oxiddal borított vas felületén is, de a kísérleti körülmények reprodukálhatóságának biztosítása érdekében ezt az oxidréteget eltávolítottuk, és borát pufferben különböző potenciálokon passzív oxidréteget növesztettünk.

IV.1.3.1. Levegőn spontán kialakult oxidréteg eltávolítása katódos redukcióval

Az oxidréteg eltávolítására a szakirodalomban potenciodinamikus vagy galvanosztatisztikus redukciót alkalmaznak.

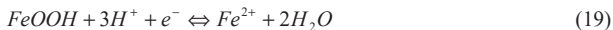
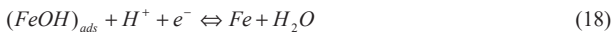
A levegőn spontán kialakított oxidréteget a minták felületéről katódos redukcióval [Chiba, 2002] távolítottuk el. Az oxidréteg redukálását az elektródpotenciál mérésével követtük. Egy tipikus redukciós görbe látható a 30. ábrán. A grafikonon két tartományt különböztethetünk meg, azaz a felületi oxidréteg redukálása két lépésben játszódik le. Az elektródpotenciál kb. 300 s után beáll -840 mV-ra, ahol már csak hidrogénfejlődés játszódik le, a levegőn kialakult oxid redukcióját befejeződött.



30. ábra: A vasfelület katódos redukciója a borát pufferben

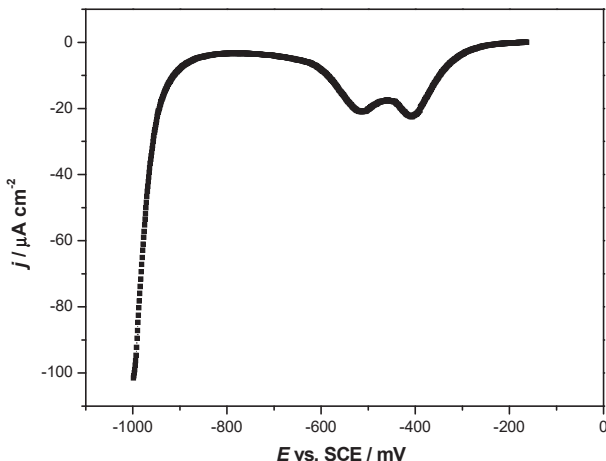
A másik módszerre (potenciodynamikus redukció) példaként a borát pufferben passzívált minta oxid-mentesítését mutatjuk be. A potenciodynamikus redukciós görbén (31. ábra) egyértelműen látszik, hogy a redukciós folyamat két lépésben játszódik le [Schmuki, 1995; Ogura, 1979], elsőként a külső $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, majd a belső Fe_3O_4 rétegben megy végbe a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redukció:

1. lépés



2. lépés

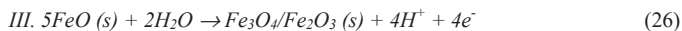
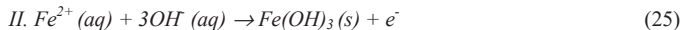
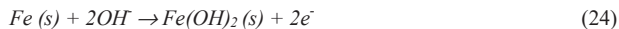




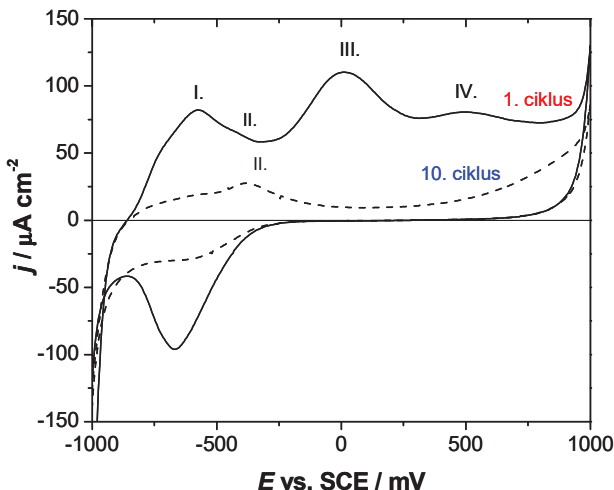
31. ábra: Passzív film potenciodynamikus redukciós görbéje borát pufferben

IV.1.3.2. A passzív oxidréteg tulajdonságai

Annak érdekében, hogy egy jól definiált rendszeren dolgozhassunk a vasminta felületén passzív oxidréteget alakítottunk ki borát pufferben (pH = 8,4). A borát pufferben felvett első és a tizedik ciklikus voltammetriás görbét mutatja 32. ábra. Az O_2 és a H_2 fejlődés közti potenciál-tartományban négy csúcsot különböztethetünk meg:



A vas oxidációjának komplex folyamatát több helyen is publikálták az irodalomban [Diez-Perez, 2001; Simpson, 1996].



32. ábra: A vas borát pufferben ($pH = 8,4$) felvett ciklikus voltammetriás görbéje (pásztázási sebesség 10 mV/s)

A ciklusok számának növelésével az oxidációs csúcs anódos árama lecsökken. A vas passzíválódása a -400 mV -tól 800 mV -ig terjedő elektródpotenciál tartományban megy végbe. A passzív filmképződés dinamikus folyamat, a passzív potenciál tartományban a passzív réteg vastagsága időben folyamatosan növekszik. Ennek következtében az anódos polarizációs görbe alakja, az adott potenciálhoz tartozó áramsűrűség függ a polarizáció sebességétől.

Potenciosztatikus körülmények között mérve a passzív áramsűrűség (j_p) időben csökken. A passzív réteg kialakulása egy konstans potenciálon mért j_p - t összefüggés alapján értelmezhető.

Az oxidréteg növekedésének sebesség gyakran fordítottan arányos az idővel, vagyis:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{t}, \quad (28)$$

ahol k_1 egy arányossági tényező, x a passzív oxidréteg vastagsága, t a passzíválás ideje. Az előző egyenletet integrálva a logaritmikus filmképződési törvényt leíró egyenletet kapjuk:

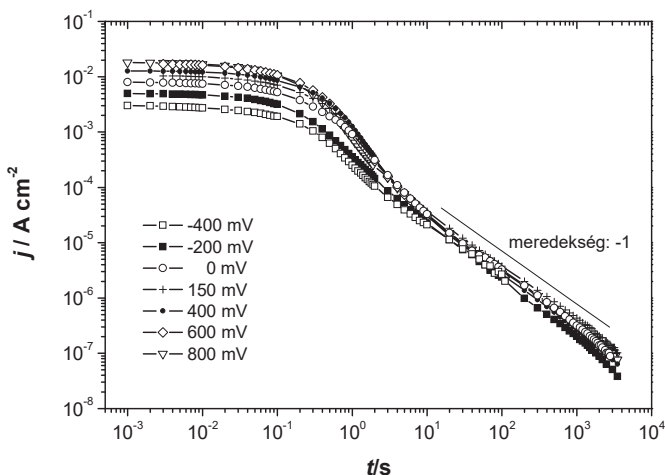
$$x = k_I \log(at + 1) \quad (29)$$

A passzív áramsűrűség arányos a passzív filmképződés sebességével és a filmvastagság változásával:

$$j_p = k_2 \frac{dx}{dt} \quad (30)$$

ahol k_2 arányossági tényező, tehát az áramsűrűség – rétegvastagság kapcsolata szintén logaritmikus összefüggéssel írható le. Vasefelületeken tömör szerkezetű oxid kialakulása esetén a $\log(j_p) - \log(t)$ görbe egy -1 -es meredekségű egyenesben végződik [Bardwell, 1991].

A különböző potenciálokon, egy órán át végzett passziválás során felvett áramsűrűség – idő görbét láthatjuk a 33. ábrán. Az áramsűrűség változásának integrálásából kapott töltésertékek segítségével meghatároztuk a kialakított oxidréteg vastagságát (4. táblázat). A passzív film vastagságának számításánál geometria felülettel és $5,2 \text{ g/cm}^3$ -es vas-oxid sűrűség értékkel dolgoztunk [Schultze, 2000]. Az általunk kapott eredmények összhangban vannak az irodalomban hasonló körülmények között végzett vizsgálatoknál meghatározott értékekkel [Frankenthal, 1971; Sato, 1971].



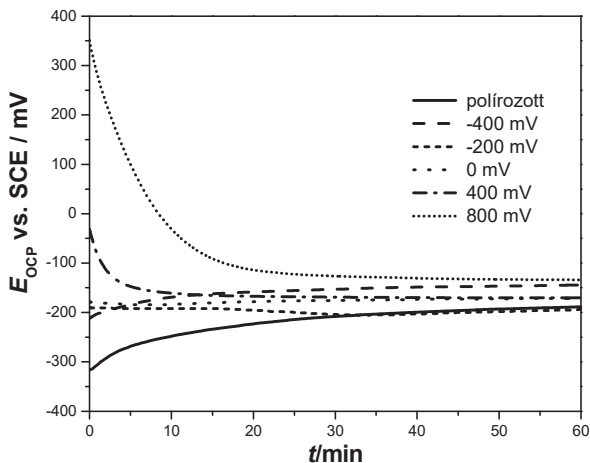
33. ábra: A borát pufferben ($\text{pH} = 8,4$) 1 órán át passzívált vasefelületek anódos áramsűrűség – idő görbéi a passziválásnál alkalmazott különböző potenciálokon

4. táblázat: A passziválás során kialakított rétegek vastagsága

Elektródpotenciál [mV]	Töltés [mC]	Rétegvastagság [nm]
800	6,0	4,1
600	6,6	4,5
400	6,3	4,3
150	5,7	3,9
0	4,6	3,1
-200	2,5	1,7
-400	1,9	1,3

IV.1.3.3. A foszfonátréteg kialakulása és védőhatása

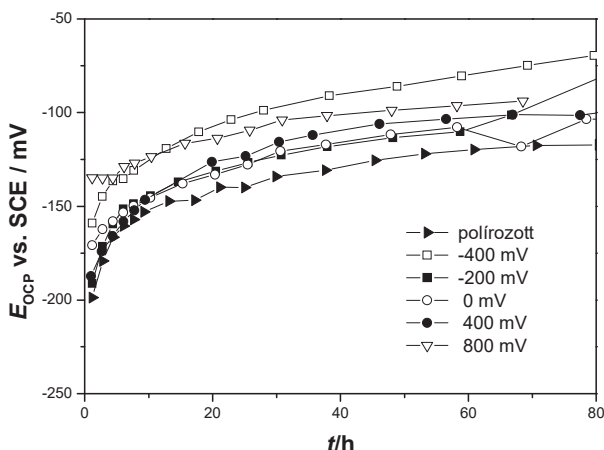
Az önszerveződött foszfonátrétegek az OcPA 1mM-os oldatában alakultak ki az előzetesen passzivált mintákon. A rétegeképződési vizsgálatokat, a borát pufferben passzivált minták mellett a levegőn spontán kialakuló oxidréteggel borított vasmintákon is elvégeztük. A foszfonátrétegek e felületeken is kialakulnak (részletesebben lásd a IV.1.3. fejezet bevezetőjében).



34. ábra: Az OcPA oldatában egy órán keresztül mért nyitottköri potenciál értékek a különböző potenciálokon passzivált minták esetén

A vaskülfelületeken lejátszódó változásokat elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával (EIS) követtük több napon keresztül, nyitottkörü potenciálon (E_{OCP}) felvéve az impedanciadiagramokat. A E_{OCP} értékének változása a felületkezelés első órájában a 34. ábrán követhető. Az E_{OCP} értéket az oldatba történő bemerítés kezdeti szakaszában (kb. első 20 perc) a vaskülfelületek előzetes passziválása során alkalmazott elektródpotenciál határozta meg. A kezelési idő előrehaladtával ez a hatás megszűnt, ami azt jelenti, hogy a foszfónátréteg kialakulása nagyobb mértékben befolyásolja az E_{OCP} értékeit, mint a passziválás során alkalmazott elektródpotenciálok.

A felületkezelés hatására anódos irányba eltolódott nyitottkörü potenciálértékek jelzik, hogy a foszfónátok anódosan védik a fémeket a korróziótól (35. ábra). Az E_{OCP} értékeinek változása a foszfónát molekulák fémfelületre történő adszorpciójának eredménye.

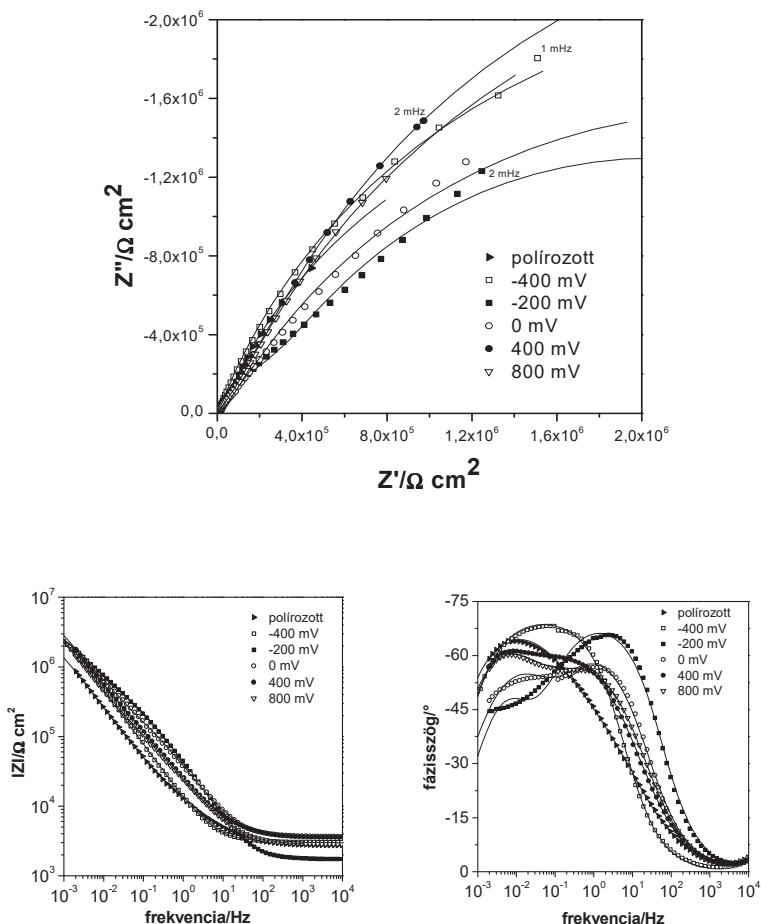


35. ábra: A nyitottkörü potenciál (E_{OCP}) változása az 1 mM-os OcPA oldatban kezelt, előzetesen passzivált vaskülfelületnél

Az OcPA oldatban 24 óra elteltével felvett impedanciadiagramokat mutatjuk be példaként a rögzített spektrumok közül (36. ábra). A komplex síkon való impedanciaábrázolás utal a felépítő áramkörü elemekre, a Bode-diagram pedig első közelítésben feltárja azt, hogy a teljes impedancia hány időállandóval jellemezhető [Inzelt, 1999].

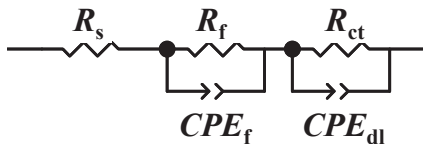
A Nyquist-diagram torzult félkör (36. ábra, fent) alakja a felület heterogenitására utal. A Bode-diagramok (36. ábra, lent) alakját két tényező befolyásolja, a spektrumok nagy frekvenciáknál a

passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfonátréteg, kis frekvenciáknál a vas pórusaiban és az adszorpciós réteg hibahelyein lejátszódó fémoldódáshoz tartozó töltésátlépési ellenállás hozzájárulását tükrözik. A mért $M\Omega \cdot \text{cm}^2$ -es impedanciaértékek ($|Z|$) a fémoldódás töltésátlépési ellenállásához rendelhetők.



36. ábra: Az 1 mM-os OcPA oldatban (pH=7,0) 24 óráig kezelt, előzetesen különböző potenciálokon passzívált vasminták Nyquist- és Bode-diagramja (a pontok a mért értékek, a folytonos vonalak az illesztett görbék)

Az oxidréteg tömör szerkezetét figyelembe véve az impedanciadiagramokat a fém/oxid/foszfónát rendszeren az $R_s(R_fQ_f)(R_{ct}Q_{dl})$ áramkör modelljével illesztettük (37. ábra), hasonlóan más fém-passzív film rendszerekhez [Ismail, 1999; Martini, 2000; Yu, 2002; Gray, 2007].



37. ábra: Az illesztett áramköri modell rajza

A helyettesítő áramkör elemei a következők: az oldat R_s ellenállása, a passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfónátréteg R_f ellenállása, a passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfónátréteg Q_f kapacitása, a vas pórusaiban és az adszorpciós réteg hibahelyein lejátszódó fémoldódás R_{ct} töltésátlépési ellenállása, valamint a Helmholtz-féle Q_{dl} kettősréteg-kapacitás. A határfelület heterogenitása miatt a kapacitások frekvencia függőek a vizsgált mintáknál, ezért a kapacitások helyett az állandó fázisú elemet (CPE) használtuk az illesztéseknél.

Az R_f , R_{ct} , Q_f , Q_{dl} illesztett paraméterek kezelési időtől való függését az előzetesen 400 mV-on passzívált minta példáján mutatjuk be (néhány kiválasztott kezelési idő esetén) az 5. táblázatban.

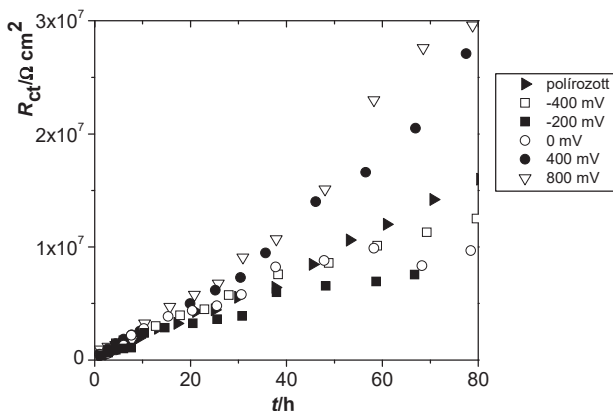
5. táblázat: Az illesztett paraméterek kezelési időtől való függése az előzetesen 400 mV-on passzívált mintánál

	R_f ($k\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega \cdot cm^2$)	CPE _f		CPE _{dl}	
			Y_f ($s^\alpha/\Omega \cdot cm^2$)	α_f	Y_{dl} ($s^\alpha/\Omega \cdot cm^2$)	α_{dl}
1 h:	78,1	515	$4,87 \cdot 10^{-5}$	0,56	$4,29 \cdot 10^{-5}$	0,89
20 h:	267,0	4980	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,63	$2,69 \cdot 10^{-5}$	0,88
67 h	183,0	20500	$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,62	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,79

A passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfónátréteg R_f ellenállás értékeinek (5. táblázat) nagyságrendje megegyezik a vas passzív rétegeire az irodalomban közöltekkel [Martini, 2000; Yu, 2002].

Az R_{ct} töltésátlépési ellenállás a foszfónátréteg minőségéről ad információt. Az R_{ct} időbeli növekedése (5. táblázat) a foszfónátréteg fokozatos kialakulását jelzi, az anódos folyamatok sebessége folyamatosan csökken a védőréteg létrejöttének eredményeként.

Az előzetesen különböző potenciálon passzívált minták mindegyikénél az R_{ct} értékek növekedését figyeltük meg a kezelési idő előrehaladtával, a passziválás során alkalmazott potenciáltól való kismértékű függés egyértelműen kivehető a 38. ábrán bemutatott görbéken. A teljes passzív potenciáltartomány megfelelő olyan felületek előállítására, mely kedvez a foszfónát molekulák megkötődésének. Minél nagyobb volt a passziválásnál alkalmazott potenciál, annál stabilabb a kialakított oxidréteg [Bardwell, 1991], és annál nagyobb a töltésátlépési ellenállás értéke is. Az R_{ct} értékeinek legnagyobb változását az előzetesen 400 és 800 mV-on passzívált mintáknál figyeltük meg, ezek a felületek voltak a leginkább megfelelőek a foszfónát védőréteg kiépülésének tanulmányozására. Az oxidrétegnek fontos szerepe van a foszfónocsoportok megkötésében, a felületek előzetes passziválása a kialakuló önszerveződő védőréteg stabilizálódását okozza.



38. ábra: A töltésátlépési ellenállás (R_{ct}) változása az 1 mM-os OcPA oldatban kezelt, előzetesen passzívált vasfelületnél

Az R_{ct} 0,2 és 30 M Ω .cm² közötti értéke a fémoldódás foszfónátréteg általi blokkolásának eredménye. A töltésátlépési ellenállás meghatározott értékei nagyságrendileg egyezést mutatnak a korábbi [Felhősi, 2002; Felhősi, 2005], előzetesen nem passzívált felületeken végzett méréseknél tapasztaltakkal. Az R_{ct} értékének változása kb. 80 órán át volt követhető. Hosszabb kezelési idő

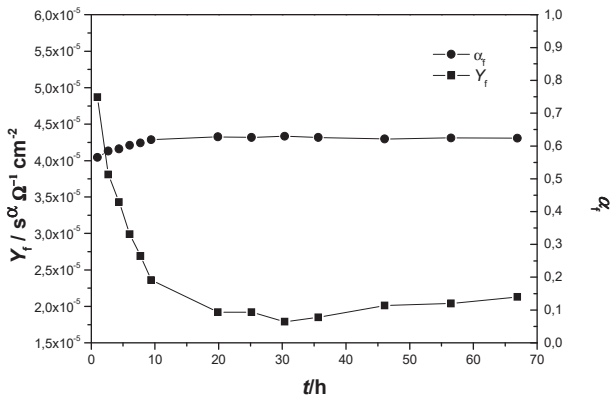
után az alacsonyabb frekvenciáknál a kapacitív viselkedés dominál és az R_{ct} értékének pontos meghatározása nem lehetséges.

Az illesztésnél a passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfonátréteg Q_f kapacitása, valamint a Helmholtz-féle Q_{dl} kettősréteg-kapacitás helyett az áramkör állandó fázisú elemeket (CPE) tartalmazott. A CPE impedanciája:

$$Z_{CPE}(\omega)^{-1} = Y(i\omega)^\alpha, \quad (31)$$

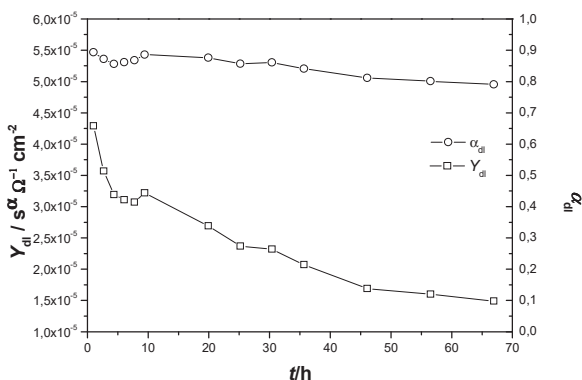
ahol Y a CPE-együtthatója és α a CPE-kitevője. Az α értéke a durva, de nem pórusos elektródokra $0,5 < \alpha < 1$, míg pórusos elektródokra $\alpha = 0,5$ [Inzelt, 1999].

A passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfonátréteg Y_f CPE-együtthatójának csökkenésével párhuzamosan α_f kitevő kismértékű emelkedését figyeltük meg (39. ábra). Ez a határfelület homogenitásának növekedését jelenti az adszorpció lejátszódása során. Az α_f 0,6 körüli értéke azt mutatja, hogy az impedanciaválaszt az ionos specieszek védőrétegen keresztüli transzportja határozza meg. Passzív vas-oxidok diffúziós jellegét számos szerző tanulmányozta [Castro, 1994; Martini, 2000; Abreu, 2006].



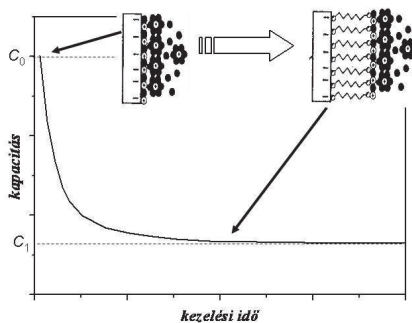
39. ábra: A CPE_f-együtthatójának (Y_f) és kitevőjének (α_f) változása a kezelési idő függvényében az előzetesen 400 mV-on passzívált mintánál

A Helmholtz-féle kettősréteghez rendelt CPE_{dl} Y_{dl} együtthatója a kezelési idővel csökken, α_{dl} kitevőinek értéke 0,7 és 0,9 között változik (40. ábra) megfelelően a korróziós rendszereknél vártaknak.



40. ábra: A CPE_{dl} -együtthatójának (Y_{dl}) és kitevőjének (α_{dl}) változása a kezelési idő függvényében az előzetesen 400 mV-on passzívált mintánál

A felületi önszerveződés tanulmányozásának egyik közvetlen módja a kezelőoldatba merített minta kapacitás csökkenésének követése [Rohwerder, 1999]. A kapacitás csökkenése annak köszönhető, hogy a fém/elektrolit határán kiépül az önszerveződő réteg (41. ábra).



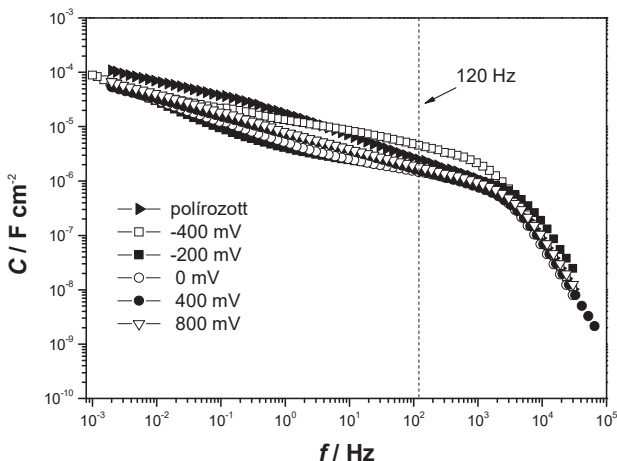
41. ábra: Az önszerveződő réteg kialakulásának hatása a kezelőoldatba merített minta kapacitására, ahol C_0 a kezdeti és C_1 a felületet monomolekuláris vastagságban borító réteg kialakulása után meghatározott kapacitásérték

Az általunk vizsgált rendszer kapacitásértékei közvetlenül nem határozhatók meg azok frekvencia-függősége miatt. A kapacitások a CPE értékeiből az irodalomban ismertetett eljárásokkal [Hsu, 2001; McCafferty, 1997] nem voltak számíthatók.

Annak érdekében, hogy a kapacitás időbeni változását és az előzetes passziválás potenciáljának hatását összehasonlítsuk, egy „látszólagos” (pseudo) kapacitást határoztunk meg. Az impedanciadiagramok nagy frekvenciákon általában kapacitív jellegűek, ennek következtében az impedancia képzetes részéből meghatározható a „látszólagos” kapacitás (42. ábra) a következő összefüggés alapján:

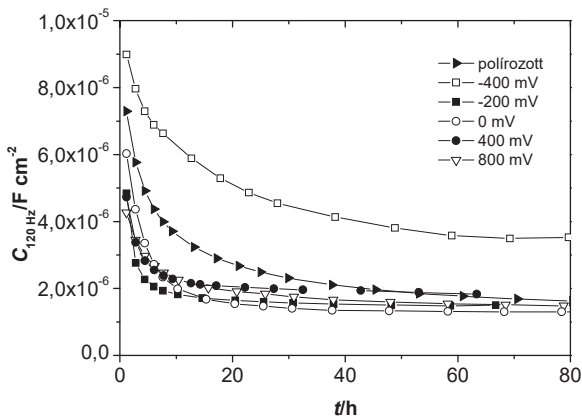
$$C = -1/(Z''2\pi f) \quad (32)$$

ahol f a frekvencia.



42. ábra: A „látszólagos” kapacitás változása a frekvencia függvényében

A „látszólagos” kapacitás értékeinek (egy választott frekvencián vizsgálva) csökkenése a kezelési idő függvényében a foszfónát védőréteg kiépülését tükrözi (43. ábra). A „látszólagos” kapacitás kb. 20 óra kezelés után állandó értékre áll be, amely azt jelzi, hogy a réteg kialakulása befejeződött, azaz a foszfónát-réteg tovább nem vastagszik, már csak bizonyos rendeződések (lásd az R_{ct} értékek folyamatos növekedését a 38. ábrán, mely a réteg minőségének folyamatos javulását jelzi) játszódnak le a felületen.



43. ábra: A passzívált vas „látszólagos” kapacitásának változása az 1 mM-os OcPA oldatban (pH=7,0). A kapacitásértékeket az impedancia képzetes részéből $f = 120$ Hz-nél határoztuk meg

A -200 mV felett történt előzetes passziválás esetén ez a konstans „látszólagos” kapacitásérték $1,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Eltérő viselkedést tapasztaltunk a -400 mV-on passzivált mintánál. Ebben az esetben a maximális foszfónátos borítottságnak megfelelő kapacitás $3,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. A különbség oka abban keresendő, hogy az adszorbeálódó OcPA molekulák a -400 mV-on passzivált minta felületén a vas-hidroxidokhoz (lásd a vas ciklikus voltammetriás görbáját a 32. ábrán), míg -200 mV-on és a felett a vas-oxidokhoz kötődve alakítják ki a védőréteget [Bockris, 1971].

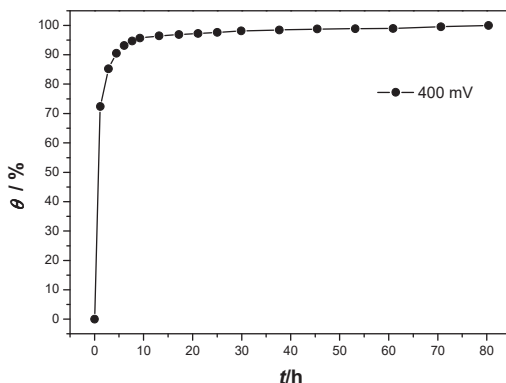
A „látszólagos” kapacitásokból a (33) egyenlet alapján megadható a felület θ borítottsága:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} \quad (33)$$

ahol C_0 a kezdeti ($t = 0$ h), C az adott kezelési időnél és C_1 a felületet monomolekuláris vastagságban borító foszfónátréteg kialakulása után meghatározott kapacitásérték.

A felületi borítottság mértékének változását a 400 mV elektródpotenciálón előzetesen passzivált minta példáján mutatjuk be a 44. ábrán. A C_0 -nak a passzív vas borát pufferben 120 Hz-en

meghatározott $12,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ kapacitásértékét vettük. A kialakult monomolekuláris film C_1 kapacitásként az előzőekben említett $1,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ -rel számoltunk.



44. ábra: Az előzetesen 400 mV elektródpotenciálon passzívált vasfelület borítottsága a kezelési idő függvényében

A felület borítottsága 5 órás foszfónátos kezelés után már meghaladta a $\theta = 90\%$ -ot, 25 óra után pedig elérte a $\theta = 98\%$ -ot. Ez azt jelenti, hogy a réteg kialakulása, a foszfónát felületi megkötődése gyakorlatilag befejeződött.

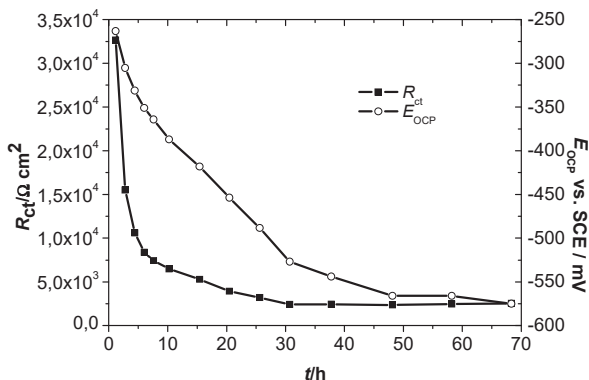
IV.1.3.4. A felületi oxidréteg szerepe a védőréteg kiépülésében

A fejezet bevezetőjében jeleztük, hogy a felületen kialakított oxidrétegnek fontos szerepe van a foszfónátok megkötődésénél, a védőréteg kialakításánál. Mindezek bizonyítására a foszfónátréteg kialakulását fémes (redukált) vasfelületen is megvizsgáltuk. A levegőn kialakult oxidréteget katódos redukcióval távolítottuk el a felületről borát pufferben.

A felvett impedanciadiagramok a korábban ismertetett mérésekkel ellentétben a passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfónátréteg járulékát nem mutatták. A 45. ábrán a redukált vas R_{ct} és E_{OCP} értékének változását ábrázoltuk az 1 mM-os OcPA oldatban 70 órán keresztül.

Az R_{ct} folyamatosan csökken, elérve a $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ -t, mely a korrodálódó vas vagy szénacél semleges, inhibitor nélküli oldatban történő vasoldódására jellemző érték. Mindebből az következik, hogy a fémes vasfelület kedvezőtlen hordozó a foszfónát védőréteg kialakítására. Ez

az eredmény alátámasztja a fejezet korábbi részeiben bemutatásra került megfigyelést, mely alapján, a felületen kialakított oxidrétegnek fontos szerepe van a foszfónátréteg kialakulásában.



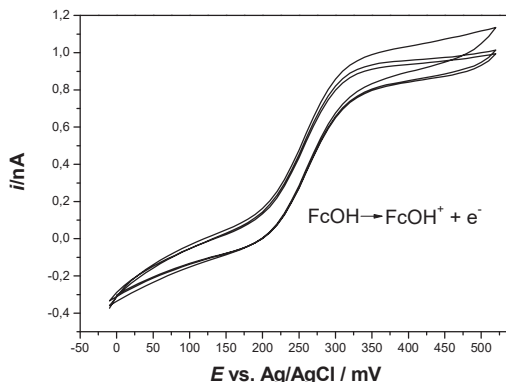
45. ábra: A töltésátlépési ellenállás (R_{ct}) és a nyitottkörü potenciál változása (E_{ocp}) az 1 mM-
os OcPA oldatban kezelt redukált (katódos redukcióval $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ -en borát pufferben)
vasfelületnél

IV.1.3.5. A vas felületének lokális változásai

Az alkil-foszfónáttal kezelt mintákat pásztázó elektrokémiai mikroszkópos (SECM) vizsgálatnak is alávetettük. A módszerrel a felületi kezelés hatására bekövetkező változásokat lokálisan térképezhetjük fel egy tűszondával a vizsgált felület felett pásztázva.

A mérés során állandó koncentrációjú reverzibilis elektroaktív anyagot, mediátort (vizsgálatainknál ferrocén-metanol) adtunk a mérőcellába és állandó mérőcsúcs-potenciál mellett mértük az áramot. Ez az ún. *visszacsatolós módszer* [Csóka, 2002], amely szigetelő és vezető felületek azonosítását teszi lehetővé.

Az elektrolitoldatba merülő, a minta felületétől távollévő mérőelektrodon felvett ciklikus voltammetriás görbe segítségével meghatározható a visszacsatolós módszerrel végzett mérés során alkalmazott mérőcsúcs-potenciál. A tűszondán, a mérés kezdetekor felvett ciklikus voltammetriás görbék láthatók a 46. ábrán. A CV alapján 500 mV (vs. Ag/AgCl 3 M-os) mérőcsúcs-potenciált alkalmaztunk a mérések során. A CV alakjából a tű minőségéről, a mérőcella megfelelő működéséről is meggyőződhetünk.

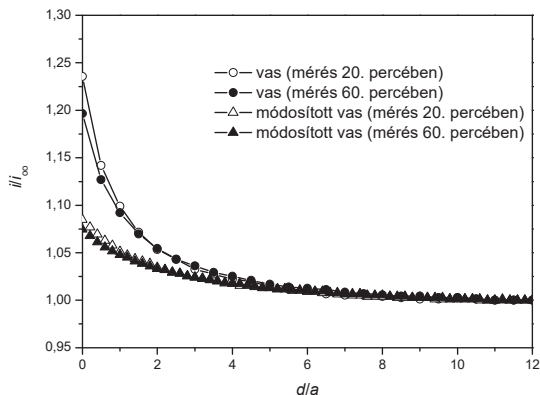


46. ábra: A $10 \mu\text{m}$ átmérőjű Pt-tűn felvett ciklikus voltammetriás görbék a $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ + $0,5 \text{ mM}$ ferrocén-metanol (Fc) oldatban

A CV-görbék felvétele után a tűszondát (a kiválasztott mérőcsúcs-potenciálon tartva a potenciálját) a minta felé közelítjük, miközben mérjük az i áram értékeit a tű-minta távolság függvényében (47. ábra). Ez az ún. közelítő (approch) görbe, a grafikonon a szondán átfolyó redukált áram változását ábrázoljuk (az adott pontban mért áram értékét (i) a felülettől távol, az oldat belsejében mért áramértékkel (i_∞) osztva) a tű és a minta közötti redukált távolság (a tű-minta távolsága (d) a tűszonda átmérőjével (a) osztva) függvényében.

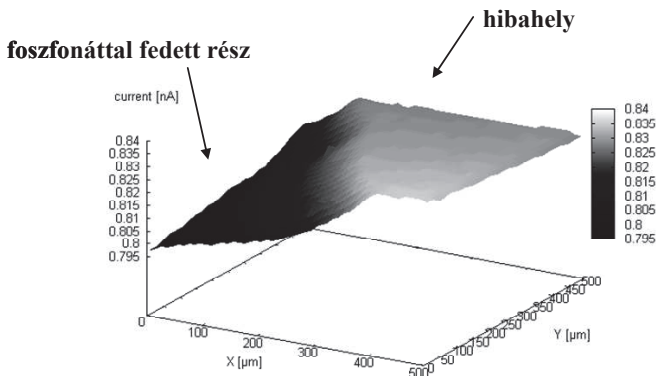
Mediátor jelenlétében, ha a tűszondát egy szigetelő felülethez közelítjük, az áram csökkenni kezd, mivel az elektroaktív reagensnek az elektród felületére történő diffúzióját a felület közelsége gátolja. Egy vezető felülethez közelítve a mikroelektródot, az annak felületén keletkező anyag eljut a vezető felületre. Ott az ellentétes változás zajlik le, amelynek terméke ismét az elektród felületére juthat. Így növekszik az elektródon átalakulni képes anyag lokális koncentrációja. Kis elektród – céltárgy távolság esetén tehát az áramintenzitás nő (a részletesebb magyarázatot lásd a III.4. fejezet 15. ábrájánál).

A tűt a passzívált vas felületéhez közelítettük, a mérés kezdetétől eltelt két különböző (20. és 60. perc) időpontban. Ugyanezt tettük a foszfónáttal kezelt minta esetében is.



47. ábra: A módosítatlan és módosított vasfelület esetén felvett közelítő görbe a mérés kezdetétől számított 20. és 60. percben (d – a tűszonda és a minta távolsága, a – a kör alakú tűszonda átmérője). A $10\ \mu\text{m}$ átmérőjű tűszonda mérőcsúcs-potenciálja $500\ \text{mV}$ (vs. Ag/AgCl)

A tűszonda felülethez történő közelítésének hatására a mért áram értéke növekszik (pozitív visszacsatolás), azaz vezető felület felett állunk a mérőcsúccsal. A foszfónáttal kezelt felületnél eltérő a közelítő görbe lefutása a kezeletlen mintához képest, amely annak köszönhető, hogy az OcPA-val kezelt felület szigetelőbb tulajdonságokkal rendelkezik, mint a kezeletlen vasfelület.



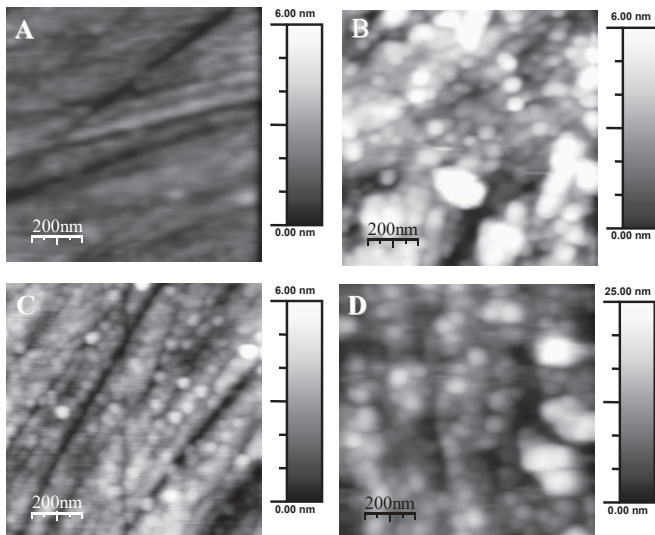
48. ábra: Foszfónáttal kezelt minta felületéről készült SECM felvétel ($500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$) a mérés kezdetétől számított 30. percben. A $10\ \mu\text{m}$ átmérőjű tűszonda mérőcsúcs-potenciálja $500\ \text{mV}$ (vs. Ag/AgCl), pásztázás sebessége $30\ \mu\text{m}/\text{s}$, adatgyűjtési lépésköz $10\ \mu\text{m}$

Miután a tűszonda a felület közelébe ért, XY irányban pásztázva elektrokémiai térképet készítettünk a felületről állandó magasságon (Z irány) tartva a mérőcsúcsot.

A rögzített felvételek közül példaként egy olyan $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ -es SECM képet mutatunk be, mely egy viszonylag nagyobb hibahely határán készült. A 48. ábrán jól láthatóan elkülönül a foszfónáttal borított rész a felületi hibahelytől. A védőréteg sérülésénél nagyobb áramérték mérhető.

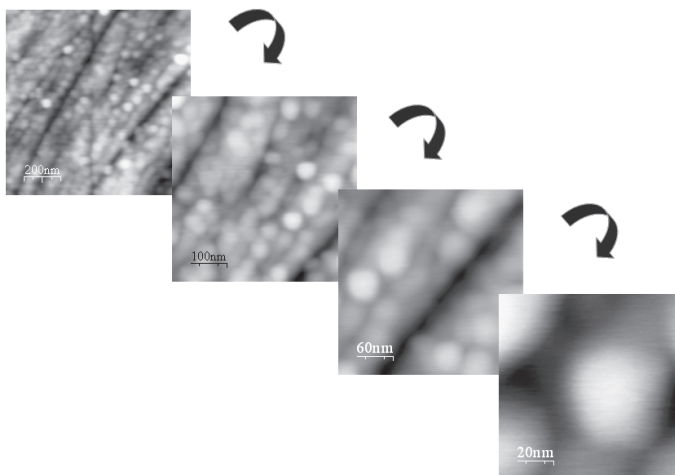
IV.1.4. A felület morfológiájának változása

A borát pufferben elvégzett előzetes passziválásnak és a foszfónátos kezelésnek a vasfelület morfológiájára gyakorolt hatását atomi erőmikroszkóppal (AFM) vizsgáltuk. A passziválás hatására nanokristályos szerkezetű oxidréteg alakult ki a vasminták felületén. A 49. ábrán a polírozott, levegőn spontán kialakult oxidréteggel fedett (49A. ábra), a 0 mV (49B. ábra), a 400 mV (49C. ábra) és a 800 mV (49D. ábra) elektródpotenciálon egy órán át passzivált minták felületéről készült AFM felvételek láthatók.



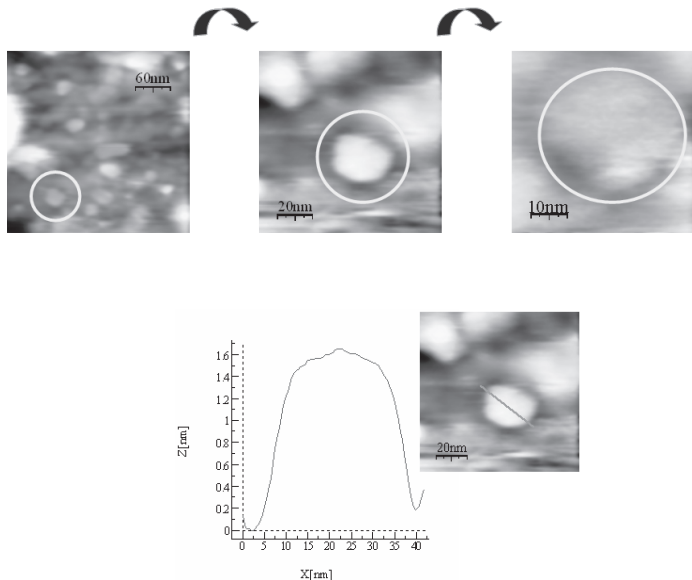
49. ábra: A mechanikailag polírozott (A) és a passzivált (B: 0 mV, 60 min; C: 400 mV, 60 min; D: 800 mV, 60 min) minták felületének AFM felvétele ($1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$)

A mechanikailag polírozott minta felületén jól kivethetők a csiszolás okozta karcok (49A. ábra). Valamennyi passzívált mintánál (49B-49D. ábra) nanoszemcsés szerkezet alakult ki összhangban a szakirodalomban közölt megfigyelésekkel [Davenport, 2000; Rees, 2002]. A szemcsék beborítják a minta egész felületét. A 400 mV elektródpotenciálon passzívált minta esetében (49C. ábra) a legegységesebb a kialakult nanokristályok méreteloszlása. A 50. ábrán bemutatott felvételsorozaton egyre nagyobb felbontásokban ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \rightarrow 500\text{ nm} \times 500\text{ nm} \rightarrow 300\text{ nm} \times 300\text{ nm} \rightarrow 100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$) látható a 400 mV-on passzívált vasminta felülete. A nanoszemcsék átlagos átmérője kb. 40 nm.



50. ábra: A 400 mV-on passzívált minta felülete egyre nagyobb felbontásban (fentről lefelé a képek mérete: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$, $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$, $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$)

A 0 mV illetve 800 mV elektródpotenciálon passzívált mintánál (49B. és 49D. ábra) a szemcsék átmérője 20 és 200 nm között változik. A nanokristályok szemcseméretének potenciálfüggése nem kimutatható. A felületekről készített felvételek közül a 800 mV-on passzívált minta AFM képei láthatók növekvő felbontásban ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm} \rightarrow 100\text{ nm} \times 100\text{ nm} \rightarrow 50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$) az 51. ábrán. A vizsgált nanoszemcse átmérője a keresztmetszeti analízis alapján kb. 30 nm.



51. ábra: A 800 mV-on passzívált vasfelület egy nanoszemcséje (a felvétel mérete balról jobbra: 300 nm x 300 nm, 100 nm x 100 nm, 50 nm x 50 nm), valamint a vizsgált szemcse keresztmetszeti analízise (100 nm x 100 nm AFM felvétel)

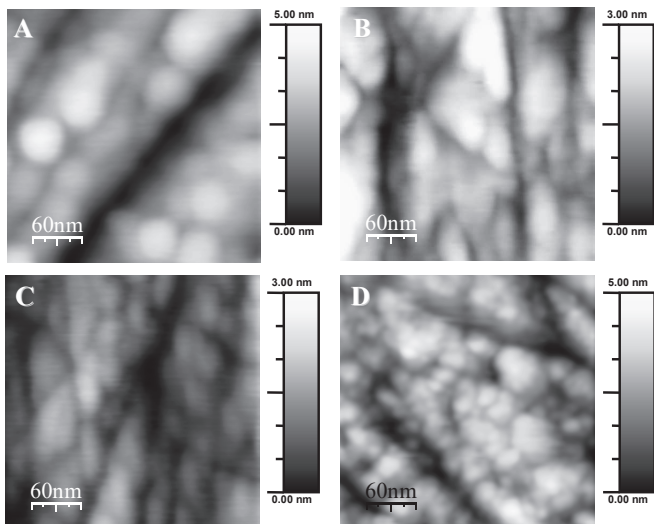
Az előzetesen passzívált felületek átlagos érdességét a 6. táblázat foglalja össze. Az értékek 10-10, a minta felületének különböző pontján felvett 1 μm x 1 μm -es AFM kép alapján kerültek meghatározásra.

6. táblázat: A különböző potenciálon passzívált felületek érdessége

Elektródpotenciál [mV]	RMS [nm]
0	$0,7 \pm 0,1$
400	$1,1 \pm 0,3$
800	$2,7 \pm 1,2$

A passzívált minták felületének érdessége 4 nm-nél kisebb, konkrét értéke kismértékben függ a passzíválásnál alkalmazott potenciáltól. A passzíválásnál alkalmazott potenciált növelve a felület érdessége növekszik.

Az előzetesen passzívált minták foszfónátos kezelés hatására bekövetkező morfológiai változásait a legegységesebb képet mutató felületen, azaz a 400 mV-on passzívált vasmintán követtük az AFM-mel.



52. ábra: A passzívált (A) és az OcPA oldatában 18 (B), 42 (C) és 114 (D) órán át kezelt vasfelületek AFM felvétele (300 nm x 300 nm)

Az 52. ábrán a kezeletlen (52A. ábra), a 18 (52B. ábra), 42 (52C. ábra) és 114 (52D. ábra) órán át 1 mM-os OcPA oldatban (pH = 7,0) kezelt vasfelület látható 300 nm x 300 nm-es felbontásban. A passzív oxidréteg nanokristályos szerkezete a foszfónátos kezelés hatására megváltozott. A nanoszemcsék alakja módosult, mivel a felületmódosítás során a nanokristályok élein a foszfónátréteg kialakulásával párhuzamosan fémoldódás is végbemegy.

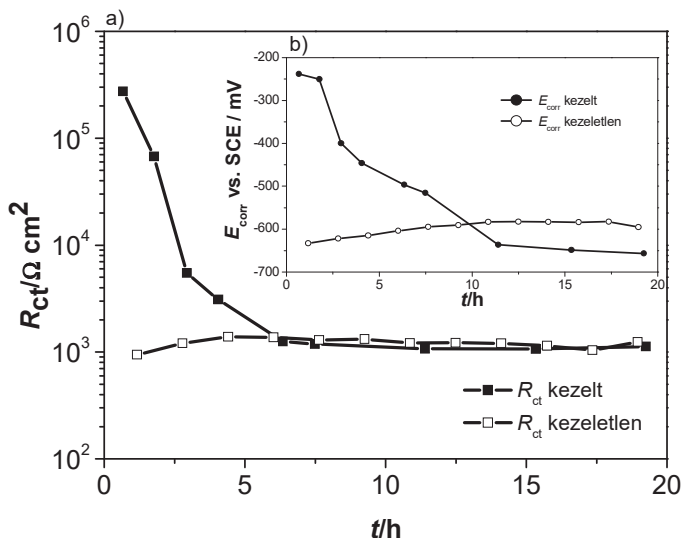
A vasfelület érdességét az előzetes passzíválás során alkalmazott potenciál határozza meg a foszfónátos kezelés után is (7. táblázat). A felületek érdessége lényegében nem változott a foszfónátos kezelés hatására.

7. táblázat: A különböző ideig foszfónátban kezelt 400 mV-on passzivált minta felületének érdessége

Kezelési idő [h]	RMS [nm]
0	$1,1 \pm 0,3$
18	$1,0 \pm 0,2$
42	$0,9 \pm 0,1$
114	$1,2 \pm 0,1$
146	$0,8 \pm 0,1$

IV.2. Az OcPA rétegek korrózióvédő tulajdonságai

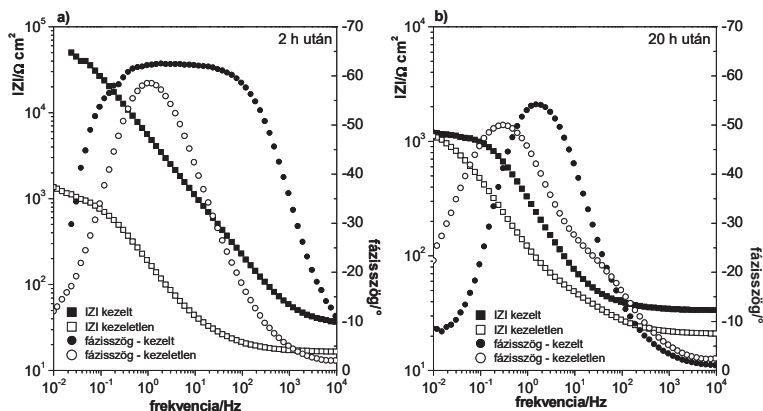
A foszfónátréteg korrózióvédő hatását 0,1 M-os NaClO_4 semleges oldatában vizsgáltuk. A mintákat két hétig kezeltük az 1 mM-os OcPA oldatban, ez alatt az idő alatt a foszfónátréteg rendezett szerkezete teljes mértékben kialakult. A foszfónátos kezelés után vízzel mosva eltávolítottuk a felülethez nem kötődő inhibitor molekulákat, majd perklorát oldatba mártottuk a mintát. Összehasonlításként a foszfónáttal nem kezelt vasmintát is a perklorát oldatba helyeztük.



53. ábra: Az OcPA réteg korrózióvédő tulajdonságainak vizsgálata: a töltésátlépési ellenállás (a) és a korróziós potenciál (b) időbeni változása a kezelt és a kezeletlen vasfelületen a 0,1 M-os NaClO_4 oldatban

Az 53a. és 53b. ábra az R_{ct} töltésátlépési ellenállás és az E_{corr} korróziós potenciál változását mutatja az idő függvényében a módosított és a kezeletlen minta esetén. A bemerítés első két órájában a módosított vas R_{ct} és E_{corr} értékei nagyok, jelezvén, hogy a kialakított réteg stabil és nagy a korrózióvédő hatása. Az impedanciadiagramok (54a. ábra) kétórás, perklorát oldatba történő merítés után a foszfónátréteg védő tulajdonságait tükrözik, a módosított felület töltésátlépési ellenállása nagy ($>70 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Ez a nagy korrózióvédő hatás ($>98\%$) a foszfónátréteg sűrű és tömör szerkezetének köszönhető.

Hosszabb perklorátos bemeztetés esetén az R_{ct} és E_{corr} értékeinek csökkenése figyelhető meg. Hatórányi vizsgálat után a kezelt minta polarizációs ellenállása lecsökken a kezeletlen minta polarizációs ellenállásának értékére ($1-12 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). A 20 óra után felvett impedanciadiagramok (54b. ábra) egyértelműen mutatják a vas oldódását. A korrózió oldat a védőréteg hibahelyein keresztül kerül kapcsolatba a fémme, a vékonyréteg áttörésével megindul a helyi, lokális korróziós folyamat.



54. ábra: Az OcPA réteg korrózióvédő tulajdonságainak vizsgálata: a kezelt és kezeletlen minták impedanciadiagramja a 0,1 M-os NaClO_4 oldatban 2 óra (a) illetve 20 óra (b) után

Annak ellenére, hogy a védőréteg csak néhány órán keresztül mutatkozott ellenállónak, a vasfelületek alkil-foszfonátokkal történő módosítását az átmeneti korrózióvédelem egyik lehetséges megoldásaként tarthatjuk számon.

IV.3. A kialakított védőrétegek szerkezete

A foszfónátos kezelés hatására kialakult védőréteg szerkezetét ^{57}Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiával (CEMS) és röntgenfotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgáltuk. Kiegészítő méréseket végeztünk röntgendiffrakciós (XRD) készülékkel, energiadiszerzív röntgenspektroszkóppal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDS) és spektrális ellipszométerrel.

IV.3.1. Konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok

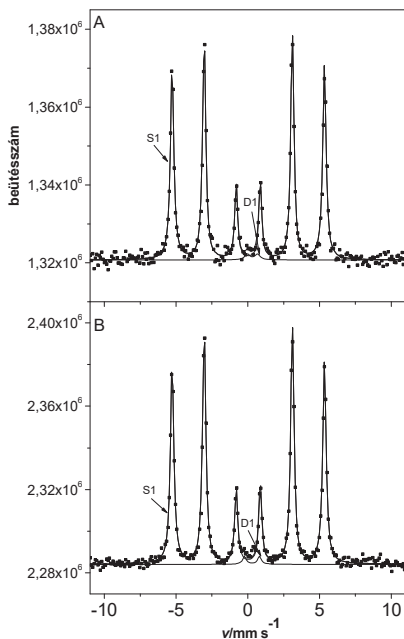
IV.3.1.1. A foszfónátréteg vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával

Az ^{57}Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiát (CEMS) sikeresen alkalmazták korábban [Kálmán, 2005] különböző anyagokkal korrózióvédelmi célból felületkezelt vasminták tanulmányozására.

A passzívált valamint a passzívált és foszfónáttal kezelt minták felületén végeztünk CEMS méréseket. Az 55. ábrán az előzetesen 400 mV elektródpotenciálón passzívált (55A. ábra) és a passziválás után 96 órán át kezelt minta Mössbauer-spektruma (55B. ábra) látható. Mindkét spektrum egy szextetre (S1) és egy dublettre (D1) dekomponálható. Az S1 szextett az α -vas ujjlenyomata [Stevens, 1966], D1 dublett pedig a vas-oxid/hidroxid járulékának feleltethető meg a Mössbauer-paraméterek alapján [Stevens, 1966]. A spektrum Mössbauer-paraméterei a 8. táblázatban találhatók.

Mindkét spektrumban az α -vas a domináns. A vas-oxid/hidroxid relatív mennyisége 2 % körüli a vizsgált felületi rétegben. Ez megfelel a kialakított passzív oxidrétegnek. A felületmódosítás előtt és után felvett Mössbauer-spektrum csak kismértékben különbözik egymástól. A vas-oxid/hidroxidok paraméterei (Δ kvadrupólus felhasadás) megváltoztak. Ez a változás, illetve a vas-oxid/hidroxid relatív mennyiségének kismértékű csökkenése jelzi, hogy a foszfónátos kezelés hatására kismértékű változások történtek az oxidréteg felszínén. Ismert Mössbauer-paraméterű foszfortartalmú vegyület megjelenését ugyanakkor nem tapasztaltuk.

Két esetben lehetséges, hogy a CEMS módszerrel nem látjuk a felületen megkötődött foszfónátréteget: a vasminta felületén a kezelés hatására *nem alakult ki* foszfónátréteg vagy a kialakult réteg *túl vékony* ahhoz, hogy a CEMS módszerrel mérni tudjuk.



55. ábra: A 400 mV-on passzívált (A) és 96 órán át OcPA-val kezelt minta (B) konverziós elektron Mössbauer-spektruma

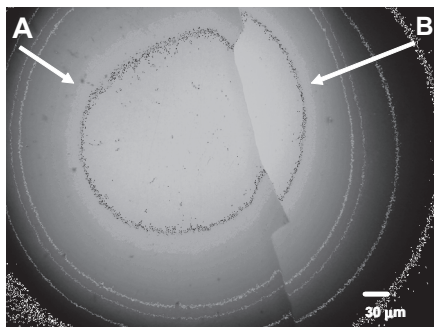
8. táblázat: A 55. ábrán feltüntetett spektrumok paramétereit

Mössbauer paraméterek	Passzívált minta	Foszfónátos felületkezelés
Dublett (D1)		
A (%)	1,8	1,6
δ (mm/s)	0,32	0,30
Δ (mm/s)	0,70	1,04
W (mm/s)	0,43	0,31
Szextett (S1)		
A (%)	98,2	98,4
δ (mm/s)	0,0	0,0
B (T)	32,93	32,93
$W_{1,6}$ (mm/s)	0,29	0,29
$W_{2,5}$ (mm/s)	0,26	0,27
$W_{3,4}$ (mm/s)	0,25	0,26

A – relatív spektrumterület, δ – izomereltolódás, Δ – kvadrupólus felhasadás, B – mágneses indukció és W – a vonal szélesség, ahol W_{ij} a szextett i -ik és j -ik vonalának szélességének felel meg

Annak eldöntésére, hogy az általunk vizsgált mintáknál a két lehetséges eset közül melyikkel állunk szemben, megnöveltük a CEMS módszer érzékenységet. Egy vékony (14 nm vastag) ^{57}Fe izotóppal 90%-ra dúsított vasréteget párologtattunk fel a mechanikailag előkészített vashordozó felületére.

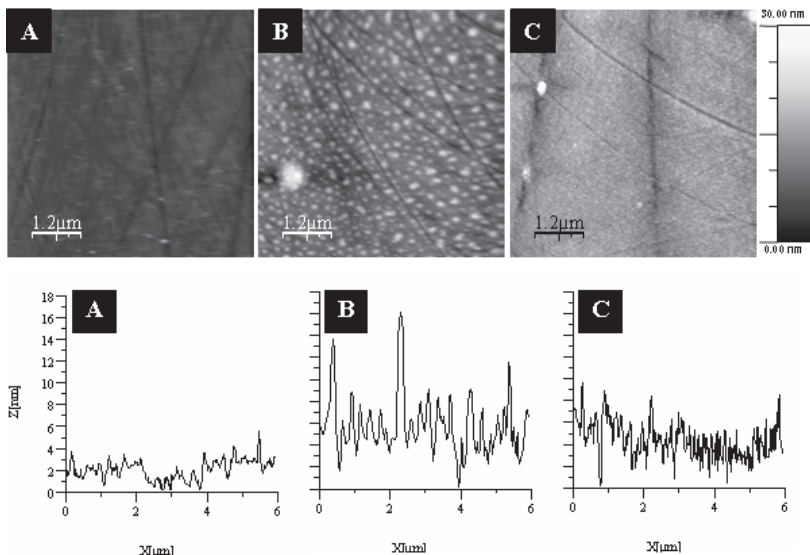
A párologtatás előtt az egyik minta kis részét papírsikkal takartuk le, hogy utólag ellenőrizni tudjuk a minta-előkészítés sikerességét. A párologtatás után a papírsíkot eltávolítottuk, és optikai mikroszkóppal tanulmányoztuk a felületet. Az 56. ábrán a felpárologtatott ^{57}Fe -réteg (ábrán A-val jelölve) és a borítatlan vashordozó (ábrán B-vel jelölve) határán készült felvétel látható.



56. ábra: Optikai mikroszkópos felvétel a felpárologtatott ^{57}Fe rétegről (A) a polírozott vas felületén (B)

A párologtatott felületek előzetes vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a felpárologtatott ^{57}Fe -réteg tapadása nem tökéletes. A réteg könnyedén (igen kis mechanikai hatásra is) lejön a hordozó felületéről. A felpárologtatott réteg tapadásának megnövelésére kis energiájú ion-bombázást (Ar ionok, 40 keV, 10^{14} ion/cm²) alkalmaztunk.

A minta-előkészítés különböző fázisaiban atomi erőmikroszkóppal (AFM) követtük a vask felület morfológiai változásait. Az 57. ábrán a mechanikailag polírozott, a párologtatott és az ion-bombázott mintákról készült AFM felvételeket illetve a felületek egy-egy tipikus keresztmetszeti analízis görbéjét tüntettük fel. A polírozott minta felületén nagyterjedésű lapos területek és a mechanikai polírozás nyomai láthatók karcok formájában (57A. ábra). A párologtatás során kis szigetek jelennek meg a mintán (57B. ábra), míg az ion-bombázás hatására (57C. ábra) ismét simábbá válik a felület. Az előzőekben ismertetett változás követhető nyomon a feltüntetett keresztmetszeti analízis görbéken is.



57. ábra: A minta felületének változása a Mössbauer-spektroszkópiai mérésre történő előkészítés során: A- polírozott felület; B – a párologtatás után; C – az ion-bombázás után.
Az ábra alsó részén a felületek jellegzetes keresztmetszeti képét mutatjuk be

A felületek átlagos érdességét a 9. táblázatban foglaltuk össze. Az értékeket 10-10, a minta felületének különböző pontján felvett $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ -es AFM kép alapján határoztuk meg. Az átlagos érdesség a polírozott minta esetében $1,0\ \text{nm}$ körüli, a párologtatott mintánál $3,2\ \text{nm}$. Az ion-bombázás hatására ez az érték $2,8\ \text{nm}$ -re csökken. A párologtatás hatására durvult a felület, míg az ion-bombázásnak kismértékű simító hatása volt.

9. táblázat: A CEMS vizsgálatokra előkészített minta érdessége

	RMS [nm]
mechanikai polírozás (A)	$1,0 \pm 0,1$
^{57}Fe felpárologtatása (B)	$3,2 \pm 0,3$
ion-bombázás (C)	$2,8 \pm 0,1$

Az ion-bombázás utáni minta-előkészítési lépések megegyeztek a korábban, nem párologtatott minták esetében alkalmazottakkal. Katódos redukcióval eltávolítottuk a levegőn spontán kialakult

oxidréteget, egy órán át adott elektródpotenciálon borát pufferben passzív oxidréteget növesztettünk a vaskülfelületen, majd az 1 mM-os OcPA oldatban kezeltük a mintát.

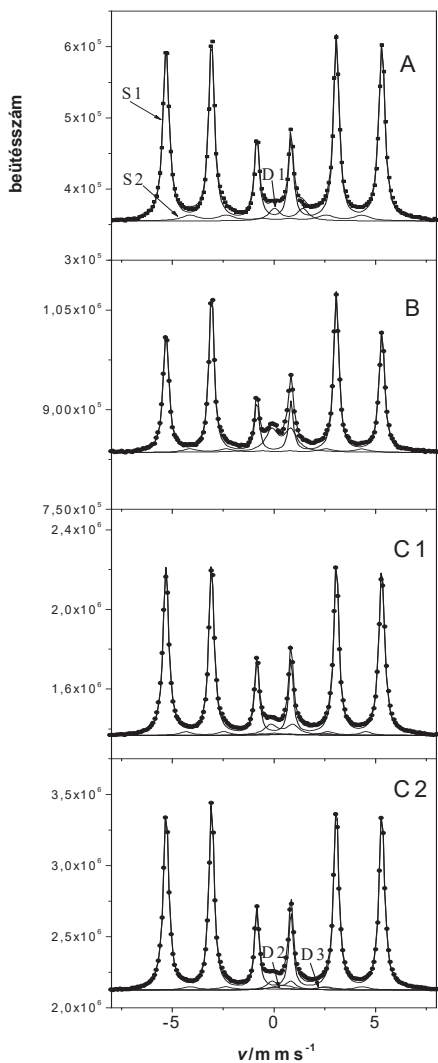
CEMS méréseket végeztünk a párologtatott és ion-bombázott referenciamintán, a passzívált és alkil-foszfónáttal különböző ideig kezelt felületen (10. táblázat).

10. táblázat: A vizsgált minták összefoglaló táblázata (+ jel az elvégzett előkészítő lépést jelöli)

<i>Minta</i>	<i>Mechanikai polírozás</i>	<i>⁵⁷Fe párologtatás</i>	<i>Ion-bombázás</i>	<i>Passzíválás</i>	<i>OcPA kezelés</i>
A	+	+	+	-	-
B	+	+	+	400 mV, 60 min	-
C1	+	+	+	400 mV, 60 min	10 min
C2	+	+	+	400 mV, 60 min	60 min

A vizsgált minták Mössbauer-spektrumai láthatók az 58. ábrán. Az első két spektrum két szextetre (S1, S2) és egy dublettre (D1) bontható. A foszfónáttal kezelt minták esetében további két dublett (D2, D3) is megjelenik a spektrumban. Az egyes alspektrumok Mössbauer-paramétereit a 11. táblázatban tüntettük fel.

A kapott eredmények értelmezése a következő: Az S1 szextett az α -vas ujjlenyomata [Stevens, 1966], ez a domináns komponens valamennyi spektrumban. Az S2 szextett paramétere megegyeznek az irodalomban [Long, 1998; Kuzmann, 1999; Kuzmann, 2006] fellelhető, amorf vasnak megfelelő adatokkal. Az amorf vas megjelenésével és vizsgálatával külön alfejezetben foglalkozunk (lásd IV.3.1.2.). A D1 dublett a vas-oxidok/hidroxidok járuléka a spektrumban [Stevens, 1966].



58. ábra: CEMS spektrumok (A – polírozott, B – passzívált és OcPA-val kezelt {C1- 10 percig, C2 – 60 percig} minta)

11. táblázat: A 58. ábrán feltüntetett spektrumok paraméterei

<i>Minta</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	
<i>Komponens</i>					<i>Azonosítás</i>
<i>Szextett (S1)</i>					<i>bcc α-Fe</i>
<i>A</i> (%)	88,7	81,8	89,2	89,8	
<i>A</i> _{2,5} / <i>A</i> _{1,6}	0,93	1,19	0,92	0,95	
δ (mm/s)	0,00	0,00	0,00	0,00	
<i>B</i> (T)	32,93	32,93	32,93	32,93	
<i>W</i> _{1,6} (mm/s)	0,36	0,33	0,36	0,33	
<i>W</i> _{2,5} (mm/s)	0,32	0,29	0,31	0,30	
<i>W</i> _{3,4} (mm/s)	0,30	0,26	0,26	0,26	
<i>Szextett (S2)</i>					<i>amorf vas</i>
<i>A</i> (%)	7,3	5,3	3,9	3,8	
δ (mm/s)	0,095	0,096	0,095	0,095	
<i>B</i> (T)	26,21	26,22	26,51	26,32	
<i>W</i> (mm/s)	0,95	0,81	0,67	0,82	
<i>Dublett (D1)</i>					<i>vas-oxid/hidroxid</i>
<i>A</i> (%)	4,1	12,9	5,2	3,2	
δ (mm/s)	0,38	0,36	0,39	0,37	
Δ (mm/s)	1,21	0,93	1,08	0,93	
<i>W</i> (mm/s)	0,56	0,73	0,74	0,57	
<i>Dublett (D2)</i>					<i>vas(II)-foszfónát</i>
<i>A</i> (%)			1,3	1,5	
δ (mm/s)			1,21	1,21	
Δ (mm/s)			2,41	2,41	
<i>W</i> (mm/s)			0,4	0,57	
<i>Dublett (D3)</i>					<i>vas(III)-foszfónát</i>
<i>A</i> (%)			0,4	1,7	
δ (mm/s)			0,44	0,44	
Δ (mm/s)			0,50	0,50	
<i>W</i> (mm/s)			0,88	0,97	

A – relatív spektrumterület, δ – izomereltolódás, Δ – kvadrupólus felhasadás, *B* – mágneses indukció és *W* – *a* vonal szélesség, ahol *W*_{*i,j*} a szextett *i*-ik és *j*-ik vonalának szélességének felel meg

A D2 és D3 Mössbauer-paraméterei megegyeznek a Peev és munkatársai által [Peev, 1982] kimutatott Fe(II)- és Fe(III)-foszfát paramétereivel, melyeket a foszforsavval kezelt vas felületén mértek. Mivel a foszfónátok és a foszfátok is fém-oxigén-fosfor (M-O-P) kötésen keresztül kapcsolódnak a minta felületéhez - alapeljárás véve ez a kötés határozza meg a Mössbauer-paramétereket, - kijelenthető, hogy a D2 és D3 dublett a vas-foszfónátok megjelenését tükrözi a felületen.

A spektrumokban megjelenő fázisok relatív mennyiségét a vizsgált felületi rétegben a Beatrice számítógépes programmal [Nagy, 2006] határoztuk meg. Ez figyelembe veszi az adott fázis anyaga és a különböző mélységből kilépő konverziós elektronok kölcsönhatásait is, alkalmazása a Mössbauer-spektrum relatív spektrumterületei alapján történő számításoknál pontosabb eredményt ad. A számítások eredményeit a 12. táblázatban tüntettük fel.

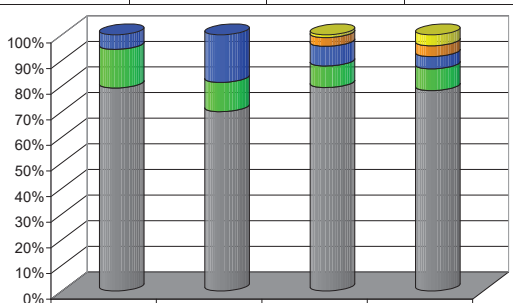
A párologtatott és ion-bombázott minták Mössbauer-spektrumában az α -vas, az amorf vas és a vas-oxidok/hidroxidok járuléka van jelen. Az amorf vas Mössbauer-Lamb-faktorát (f) az irodalomban fellelhető módszer – a spektrumterületek hőmérséklet függése - alapján határoztuk meg [Long, 1998], a vas-oxidok és vas-foszfónátok f -faktorait a szakirodalomból vettük [Stevens, 1966]. A vas-oxid/hidroxid kismértékű jelenléte a vASFelület levegőn történt oxidációjának köszönhető. A párologtatott mintákon ez minden esetben megfigyelhető [Kajcsos, 1990]. A vas-oxid/hidroxidrég a vasréteg külső oldalán helyezkedik el, a réteges szerkezet legkülső borítását pedig a vas-foszfónátok képezik. Az amorf vas egységes eloszlásban van jelen a teljes ion-bombázás által megkevert felületi rétegben.

A passziválás után (400 mV, 60 min) a vas-oxid/hidroxid fázis mennyiségének növekedését tapasztaltuk (5,7 %-ról 18,6 %-ra). Ez a változás összhangban van az elektrokémiai mérések eredményével, a levegőn spontán kialakult oxidréteg katódos redukcióval történt eltávolítása után új oxidréteget növesztettünk a minta felületén.

A foszfónáttal kezelt minták esetében a D2 és D3 dublett megjelenése egyértelműen megmutatta, hogy a foszfónátok megkötődnek (Fe(II)- és Fe(III)-foszfónát formájában) a passzivált vas felületén. A foszfónátos kezelés hatására az amorf vas és a vas-oxidok/hidroxidok mennyisége csökkent. Ez a folyamat az oxidréteg átalakulásával van kapcsolatban. A kezelési idő előrehaladtával a foszfónát fázis mennyisége növekedett, foszfónátrég kialakulásának időfüggését jelezve. A rövid kezelési idő (10 min és 60 min), amelyet a mintáknál alkalmaztunk

az amorf vas nagy reaktivitásának volt köszönhető. A vas-foszfónátok relatíve nagy mennyiségben történő megjelenése annak tudható be, hogy ezek a minták jóval érdeesebb felületűek és több hibahelyet tartalmaznak, mint a ^{57}Fe felpárolgatása nélküliek.

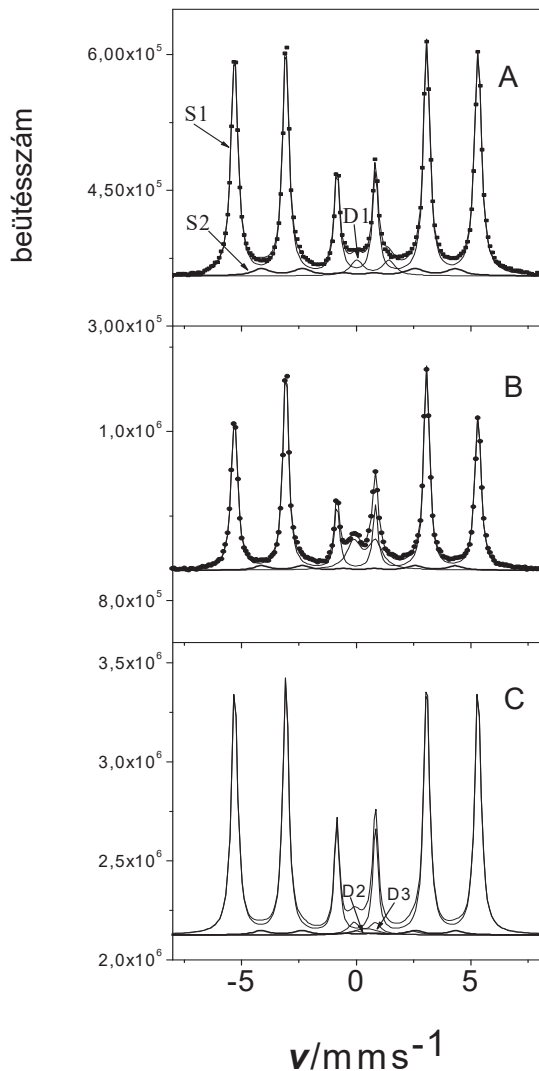
12. táblázat: A spektrumokban megjelenő fázisok relatív mennyisége (%)

Minta	A	B	C1	C2
fázis (jelölés a diagramon)				
α -vas (szürke)	79,2	70,0	79,5	78,2
amorf vas (zöld)	15,1	11,4	8,4	8,5
vas-oxid/hidroxid (kék)	5,7	18,6	7,7	4,8
vas(II)-foszfónát (narancs)	-	-	3,4	4,2
vas(III)-foszfónát (sárga)	-	-	1,1	4,3

A Mössbauer-eredmények egyértelműen bizonyították a foszfónátréteg kialakulását a passzívált vas felületén, összhangban a más módszerekkel történt mérésekkel. Ezek alapján választ adhatunk a korábbiakban feltett kérdésünkre: Az ^{57}Fe réteg nélküli minták esetében a kialakult foszfónátréteg túl vékony (monomolekuláris vastagsághoz közeli) ahhoz, hogy azt közvetlenül mérni tudjuk a CEMS segítségével.

IV.3.1.2. Az amorf vassfázis megjelenése és szerepe a felületi réteg szerkezetének változásában

Amorf vas megjelenését tapasztaltuk (59. ábra, 13. táblázat) kis energiájú Ar ionokkal történt bombázás hatására vas felületére párolgatott ^{57}Fe vékonyrétegekben CEMS mérésekkel.



59. ábra: A polírozott (A), passzívált (B) és foszfónáttal kezelt minta (C) Mössbauer-spektrumai

Az amorfizáció ismert eljárásaival amorf vas nem állítható elő. Korábban csak nagy energiájú nehézionokkal történt besugárzással vagy szonokémiai úton sikerült az amorf vas előállítása.

Elsőként Suslick és kollégái [Suslick, 1991] jelentettek meg publikációt szonokémiai eljárással előállított amorf vas vizsgálatairól. A mágneses mérések [Grinstaff, 1993] azt mutatták, hogy az amorf vas „lágy” (soft) mágneses jellegű, mágneses momentuma $1,7 \mu_B$. A szonokémiailag előállított amorf vas nagymértékben vett részt kémiai reakciókban [Long, 1998]. Ennek az amorf vasnak a Mössbaueres vizsgálta olyan mágneses felhasadási spektrumot mutatott, mint amilyen az amorf fémekre jellemző 26 T-ás átlagos mágneses tér [Kataby, 1998]. Hasonló spektrumokat sikerült felvenni nagy energiájú ionokkal bombázott vákuumpárolgatott [Kuzmann, 1999] és elektrokémiailag leválasztott rétegeknél [Kuzmann, 2006] is.

13. táblázat: A 59. ábra spektrumainak paraméterei (* az A értékeket a spektrum alatti területet alapul véve újraszámoltuk a Beatrice programmal)

<i>Minta</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Komponens				Azonosítás
Szextett (S1)				α -vas
$A^*(\%)$	77,0	65,5	78,2	
$\delta(\text{mm/s})$	0,00	0,00	0,00	
$B(\text{T})$	32,93	32,93	32,93	
Szextett (S2)				amorf vas
$A^*(\%)$	16,6	12,9	8,5	
$\delta(\text{mm/s})$	0,095	0,096	0,095	
$B(\text{T})$	26,21	26,22	26,32	
Dublett (D1)				vas-oxid/hidroxid
$A^*(\%)$	6,5	21,6	4,8	
$\delta(\text{mm/s})$	0,38	0,36	0,37	
$\Delta(\text{mm/s})$	1,21	0,93	0,93	
Dublett (D2)				vas(II)-foszfónát
$A^*(\%)$			4,2	
$\delta(\text{mm/s})$			1,21	
$\Delta(\text{mm/s})$			2,41	
Dublett (D3)				vas(III)-foszfónát
$A^*(\%)$			4,3	
$\delta(\text{mm/s})$			0,44	
$\Delta(\text{mm/s})$			0,50	

A kisenergiájú Ar ionokkal bombázott ^{57}Fe vékonyrétegekkel borított minták esetében tapasztaltuk az amorf vas megjelenését. Az α -vas szextettje (S1) mellett megjelenő másik szextetre (S2) kell koncentrálnunk (59. ábra). A mágneses amorf vas tipikus átlagos Mössbauer-paraméterei: $\delta = 0,1 \text{ mm/s}$ izomereltolódás és $B = 26 \text{ T}$ mágneses indukció. Ezek a paraméterek jó egyezést mutatnak a Long és kollégái által szonokémiai eljárással előállított amorf vas esetében

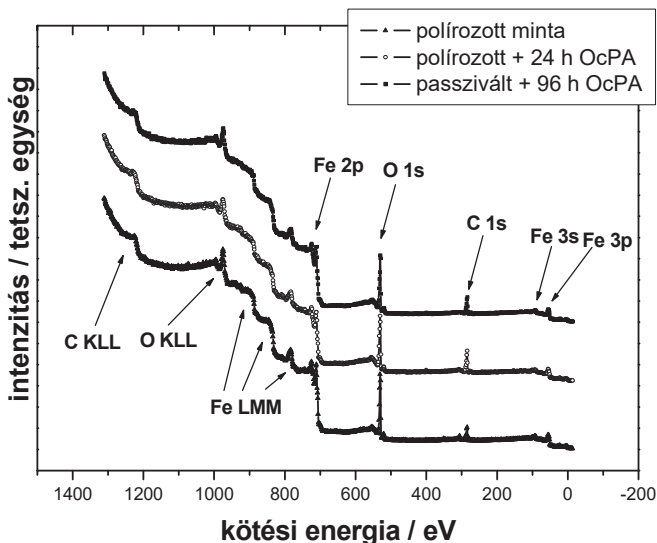
meghatározottakkal [Long, 1998], hasonlóan a vákuumgőzölt és elektrokémiai leválasztott nagy energiájú (246 MeV Kr) besugárzásnak kitett vas esetében megfigyeltekhez [Kuzmann, 1999; Kuzmann, 2006]. Míg a nagy energia alkalmazása esetén az elektromos gerjesztés okozhatja az amorf vas kialakulását [Klencsár, 1996; Kuzmann, 2006], addig esetünkben a nukleáris szinten történő ütközések játszhatják a kulcsszerepet. Ezt tükrözik a SRIM-2003 [Ziegler, 1985] programmal kapott eredmények a 40 keV-es Ar ionokkal történt bombázás esetén az ^{57}Fe -ben az elektromos fékezőerő $3,5 \times 10^2$ keV/ μm , míg a nukleáris fékezőerő $1,17 \times 10^3$ keV/ μm . Az amorf vas stabilizálódásában szerepe van a sugárzás által keltett hibahelyeknek és a kristályos vas mátrixnak is.

Mint arra az előző fejezetben már utaltunk a minták passziválásának hatására az amorf és a kristályos vas relatív mennyisége is csökkent, ami azt jelenti, hogy az oxidréteg kialakításában mind a két fázis részt vesz. A felületkezelés során az amorf vas relatív mennyisége a kezdeti mennyiségnek kb. a felére csökkent, vagyis az amorf vas hajlamos reakcióba lépni a foszfónátokkal. Tapasztalataink alátámasztják az irodalmi megfigyeléseket [Kataby, 1998], melyek alapján az amorf vas jóval reakcióképesebb a kristályos vasnál. A mennyiségi változások alapján arra következtethetünk, hogy a Fe(II)-foszfónátok az amorf vassal történt reakció termékei, a vas-oxidok/hidroxidokból pedig részben Fe(III)-foszfónát képződött, illetve részben ezek oldódtak a foszfónátos kezelés során.

IV.3.2. A felületi réteg szerkezetének részletes vizsgálata röntgenfotoelektron spektroszkópiával

A foszfónátos kezelés hatására kialakult felületi réteg szerkezetének alaposabb megismerése céljából röntgenfotoelektron spektroszkópiai méréseket (XPS) is végeztünk.

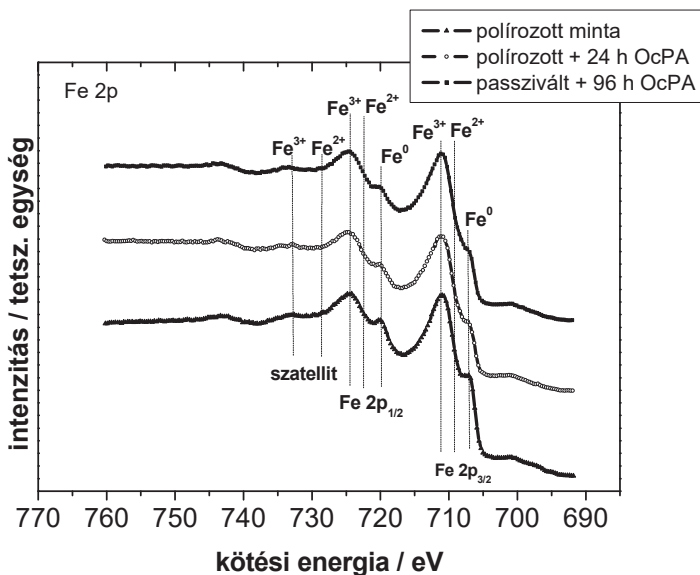
Az áttekintő spektrumokat a vas, az oxigén és a szén fotoelektron- és Auger-jelei uralják, jelentős mennyiségben egyéb szennyezést nem találunk (60. ábra). A foszfónátos kezelés hatására foszforcsúcsok jelennek meg. Változó, de csekély mennyiségben (1 atom% alatti koncentrációban) minden mintán kimutatható nitrogén és szilícium, amelyek a korábbi tapasztalatok szerint a polírozás során kerülnek a felületre, továbbá cink és magnézium. Ettől eltekintve nagyvonalakban mindhárom minta spektruma nagyon hasonló.



60. ábra: A vizsgált minták áttekintő XPS spektrumai

A tapasztalat szerint az atmoszférának kitett vasfelületen egy vékony oxidréteg jön létre, amelyre egy 2-3 nm vastag, különféle szerves vegyületeket és esetleg vizet tartalmazó szennyező réteg ül rá. Az áttekintő spektrumok hasonló lefutása azt jelenti, hogy a foszfónátos kezelés lényegesen nem változtatta meg ezt a szerkezetet: a foszfónát molekulák esetleg részben leszorították a szennyező réteget, de a felületen nem adszorbeálódott egy-két monorétegnél nagyobb mennyiségű foszfónát, így a felületi széntartalmú réteg vastagsága jelentős mértékben nem változott (a vastagság kismértékű növekedése azonban elképzelhető). Mivel a fotoelektronok szabad úthossza a vizsgált rendszerben tipikusan 2-3 nm körüli, a monoréteg körülinél lényegesen nagyobb foszfónát mennyiség adszorpciója esetén a vas és oxigén jelek sokkal kisebbek lennének.

A vas régióját megvizsgálva, a 61. ábra alapján nyilvánvaló, hogy mind a $\text{Fe } 2p_{3/2}$, mind a $\text{Fe } 2p_{1/2}$ csúcs két fő komponensből áll, azaz a mintában legalább kétféle kémiai állapotú vas található.



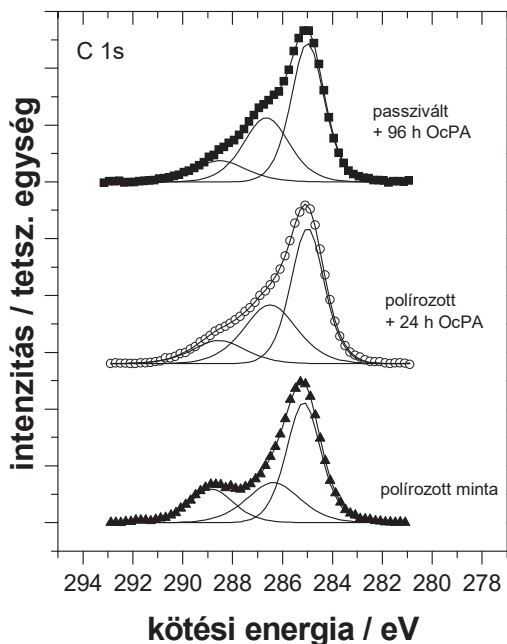
61. ábra: A minták Fe 2p régiójának XPS spektrumai

A 707,0 eV kötési energiánál lévő Fe 2p_{3/2} komponens (illetve a megfelelő Fe 2p_{1/2} komponens 719,5 eV körül) fém vasról származik, míg a nagyobb intenzitású, 711 eV környékén látható csúcs (illetve a megfelelő Fe 2p_{1/2} komponens 724 eV táján) Fe³⁺ és Fe²⁺ ionokhoz rendelhető. A csúcs helye illetve a 733 eV-nél megjelenő szatellit alapján a domináns összetevő az Fe³⁺ állapotú vasion (Fe₂O₃, FeOOH), de a részletesebb csúcsillesztés szerint kisebb mennyiségben Fe²⁺ ionok is találhatóak a felületi oxidrétegben.

Az a tény, hogy a hordozó anyagának fém vas jele minden esetben látszik, arra utal, hogy az oxidréteg nem vastagabb néhány nanométernél. Jól látható, hogy a foszfónát adszorpció nem idézett elő lényeges változást sem a vas kémiai állapotában, sem a vas-oxidréteg szerkezetében. A fém vas jelének viszonylagos csökkenése a foszfónátos kezelés után alapvetően a szerves réteg vastagságának növekedése miatt következik be.

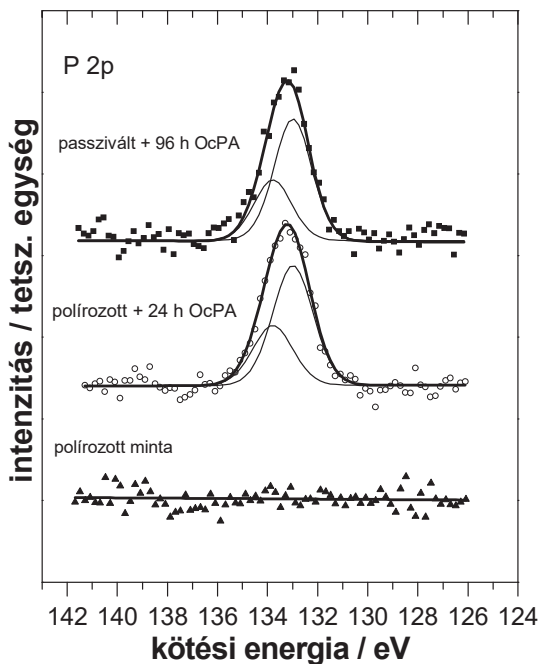
A levegőn spontán kialakult oxidréteggel fedett (az ábrán *polírozottnak* jelölt); levegőn spontán kialakult oxidréteggel fedett és 24 óráig OcPA oldatban kezelt; valamint az előzetesen passzívált

(400 mV, 60 min) és 96 óráig kezelt minták C 1s spektrumaiban (62. ábra) a legintenzívebb hozzájárulást a szénhidrogének adják (285,0-285,1 eV kötési energiánál).



62. ábra: A minták C 1s régiójának XPS spektrumai

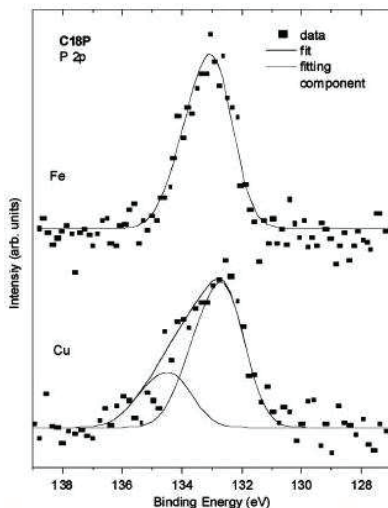
A 286,4-286,7 eV-nál megjelenő csúcs az oxigénhez egyes kötéssel kötődő szénnek felel meg (-C-O környezet). Ez a csúcs a foszfónátos kezelés hatására kismértékben megnövekszik. A harmadik csúcs 288,9 eV-nál jelenik meg a polírozott mintán, és a foszfónátos kezelés hatására kisebb kötési energiák irányába tolódik el (288,5 eV). Annak ellenére, hogy ez a csúcs – különösen a polírozott mintánál – tartalmazhat hozzájárulást karbonát komponensektől, a kötési energiája túl alacsony a korróziós termékekben kimutatott FeCO_3 C 1s csúcsához tartozó 289,4 eV-os kötési energia értékéhez képest [Heurer, 1999]. Ennek következtében és irodalmi adatok alapján [Moulder, 1992] a C 1s spektrumban található harmadik csúcs karbonsav környezetnek felel meg.



63. ábra: A minták P 2p régiójának XPS spektrumai a törzsnívó dublett szerkezetének feltüntetésével (vékony vonallal jelölve)

A foszfonátos kezelés mindkét minta esetében erős foszforcsúcs megjelenését eredményezte (63. ábra). A csúcs illesztésénél figyelembe vettük a P 2p törzsnívó dublett szerkezetét, az ábrán is jól láthatók a P 2p_{3/2} és P 2p_{1/2} komponensek. A 133,0 eV kötési energiánál levő P 2p_{3/2} csúcs deprotonált fejcsoporton ($-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}_3^-$) keresztül kialakuló kötődést jelez, tökéletes összhangban a korábbi Langmuir-Blodgett (LB) technikával kialakított OPA rétegek vizsgálatok kapott eredményekkel, illetve az átmenetifém-felületeken létrehozott foszfonátrétegekre vonatkozó irodalmi adatokkal [Keszthelyi, 2006]. Az előzőekben említett LB-technikával kialakított foszfonátréteg XPS spektruma a 64. ábra felső részén látható (a folytonos vonal a dublett burkológörbéje, a dublett komponensei a 63. ábrával ellentétben nincsenek kirajzolva). Az

irodalmi ábrán, a réz felületén kialakított OPA réteg spektruma is látható, a rézhordozón felvett spektrum nagyobb kötési energiájú komponense (134 eV) a protonált fejcsoportokra jellemző.



64. ábra: Langmuir-Blodgett (LB) technikával kialakított OPA rétegek vizsgálata: a foszfor spektruma vas (a folytonos vonal a dublett burkológörbéje) és réz felületén [Keszthelyi, 2006]

Az XPS-el mért relatív csúcsintenzitások és a felület szerkezetéről rendelkezésre álló információk alapján becslések tehetők az egyes összetevőket tartalmazó rétegek vastagságára. Mindhárom vizsgált minta XPS adatai értelmezhetők egy olyan modellel, ahol a fémes vashordozó felületén egy vas-oxidot, hidroxidot és vizet tartalmazó réteg (a továbbiakban oxidréteg) található, amelyet egy szént, hidrogént, oxigént és a foszfónáttal kezelt minták esetében foszfort tartalmazó vegyületekből álló (szerves) réteg borít. A modell alapján kapott rétegvastagságok (a rétegvastagság értékeinek bizonytalansága $\pm 0,3\text{-}0,4$ nm a modell paramétereinek jelentős bizonytalansága miatt [Keszthelyi, 2006]) a következők (14. táblázat):

14. táblázat: Az XPS vizsgálat kvantitatív eredményei

Réteg (vastagság nm-ben)	Minta		
	polírozott	OcPA polírozott (24 h)	OcPA passzívált (96 h)
Szerves (CHO_x)	2,6	4,1	3,4
FeO_x	3,0	3,3	3,3

Látható, hogy míg a vas-oxidréteg vastagsága a kezelések hatására alig változott, a foszfónátos kezelés után a szerves réteg határozottan vastagabb lett. Ez az áttekintő spektrumok alapján is valószínűsíthető volt, mivel a foszfónát-adszorpció után valamivel nagyobb C 1s csúcsokat kaptunk.

A OcPA molekula hossza *all-transz* konfigurációban 1,4 nm, ezért egy a felületen kialakult monorétegnek vagy ugyanilyen vastagnak, esetleg ennél vékonyabbnak kell lennie (a kialakult réteg vastagsága függ a molekula fejcsoport megkötődésének módjától (dőlésszög) [Neves, 2001]), így egyetlen, a szennyezésmentes vas-oxidon adszorbeálódott foszfónát monoréteg a megfigyelésekhez képest túlságosan vékony szerves réteget eredményezne még nagyfokú rendezettség esetén is. Ugyanakkor az XPS eredmények a több réteges adszorpciót sem támasztják alá (ehhez túl kevés lenne a mért foszfor jel). Feltételezhető, hogy a foszfónát molekulák beépülnek a felületen eredetileg is jelenlévő szennyeződés molekulái közé és együttesen alakítják ki a szerves felületi réteget. A szerves rétegvastagságok ismeretében egyszerű modellszámításokat lehet végezni a várható foszfor/szén intenzitásarányokra, ha feltevéseket teszünk a fejcsoportok elhelyezkedésére a szerves rétegen belül és az adszorbeált foszfónát mennyiségére. Esetünkben monorétegni adszorbeált anyagmennyiség feltételezésével megállapítható volt, hogy a foszfor/szén intenzitásarány határozottan nagyobb, mintha a fejcsoportok a szerves réteg alján helyezkednének el, de jóval kisebb a szerves réteg tetején levő fejcsoportok által reprezentált határesethez képest.

A kvantitatív XPS eredmények a vizsgált időtartományban adszorpció időtől függetlenül monoréteg körüli foszfónát mennyiség adszorpcióját támasztják alá.

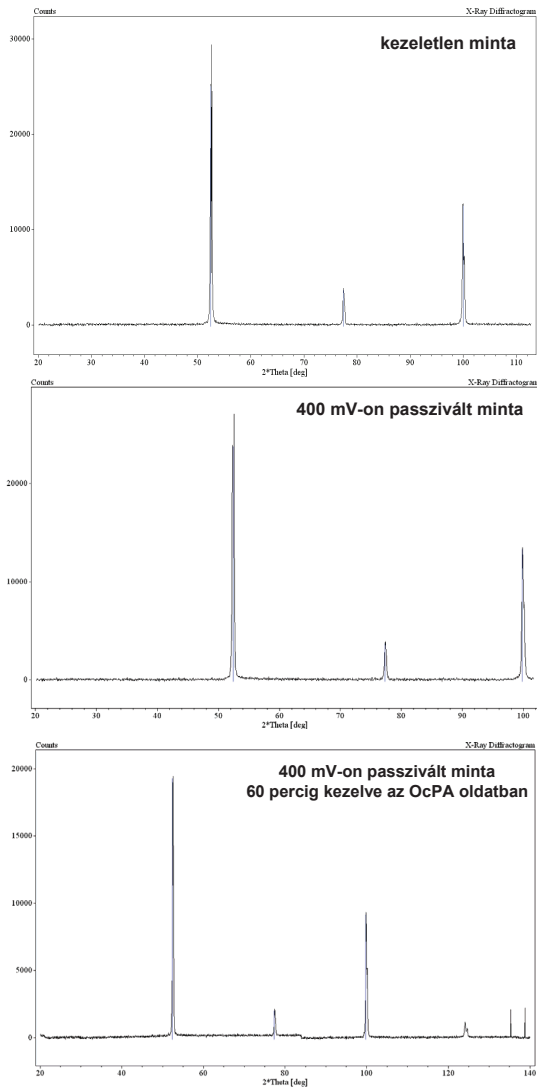
IV.3.3. Kiegészítő vizsgálatok

A foszfónátos kezelés során kialakított védőréteg szerkezetének meghatározása során kiegészítő méréseket végeztünk röntgendiffrakciós (XRD) készülékkel, energiadiszperzív röntgenspektroszkóppal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDS) és spektrális ellipszométerrel.

IV.3.3.1. A foszfónát-réteg röntgendiffrakciós vizsgálata

A CEMS mérésekre kerülő valamennyi mintán röntgendiffrakciós mérésekre is sor került. A felületi réteg elemzése során valamennyi por-röntgendiffraktogramon csak a kristályos α -vasnak megfelelő visszaverődés volt látható (65. ábra). Ez a jel a vasmintá belsejéből származhat, mivel a

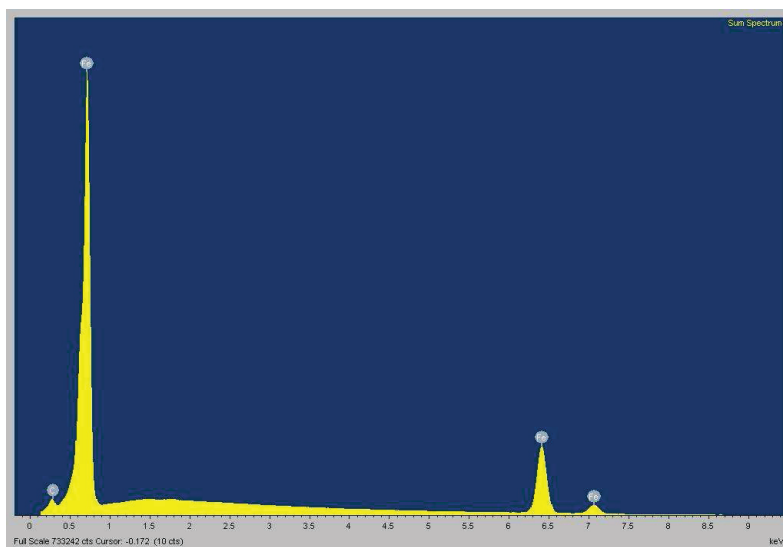
röntgen-sugarak kb. 20 μm mélyen hatolnak be a mintába, a felületen kialakított rétegünk ennél jóval vékonyabb.



65. ábra: Az ^{57}Fe réteggel készült minták röntgendiffraktogramjai

IV.3.3.2. A foszfonátréteg vizsgálata energiadiszipatív röntgenspektroszkóppal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal

Az OcPA-val történő felületkezelést követően SEM felvételeket is készítettünk. Az energiadiszipatív spektroszkóp (EDS) segítségével végzett összetétel meghatározásokkor a spektrumban foszfor jelét nem észleltük (66. ábra), azt a vas ($98,6 \pm 0,02 \%$) és a szén ($1,4 \pm 0,02 \%$) jele uralta. A mérések alapján az a következtetés vonható le, hogy a foszfonát mennyisége túl kevés a felületen ahhoz, hogy azt az EDS segítségével mérni tudjuk. Ez abban az esetben fordulhat elő, ha a kialakított foszfonátréteg vastagsága monoréteg körüli. Megfigyelésünk összhangban van a CEMS méréseknél kapott eredményekkel.

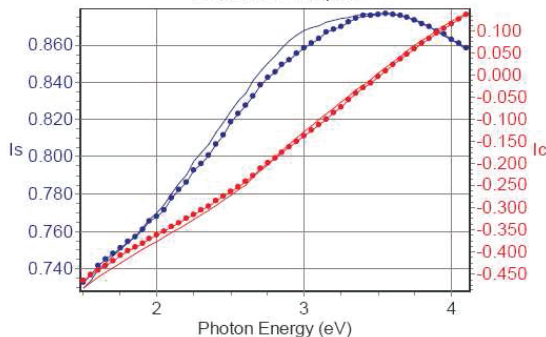


66. ábra: Az OcPA oldatban 24 órán át kezelt minta EDS spektruma

IV.3.3.3. A rendszeren végzett spektrális ellipszometriai vizsgálatok

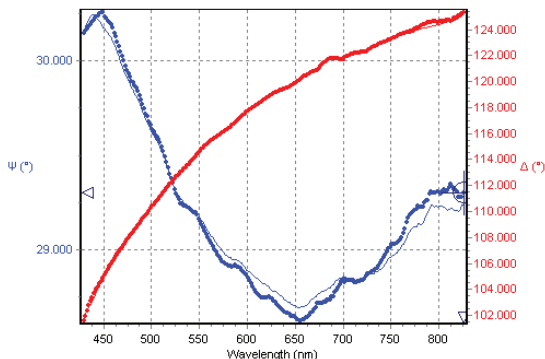
A felületkezelés hatására kialakult önszerveződő rétegek vastagságát spektrális ellipszometriai mérésekkel is meghatároztuk. Vizsgáltuk a passzív oxidréteg és a rajta kialakult foszfonátréteg vastagságát.

A passzíválás során növesztett oxidréteggel borított minta felületének spektrumát az Fe_2O_3 és Fe_3O_4 keverékének modelljével illesztettük. A kialakult oxidréteg vastagsága a számítások alapján $3,1 \pm 0,1$ nm (67. ábra). Ez az eredmény nagyságrendileg egyezést mutat az elektrokémiai mérések alapján számított oxidréteg vastagsággal.



67. ábra: A passzívált minta spektruma az illesztett görbével

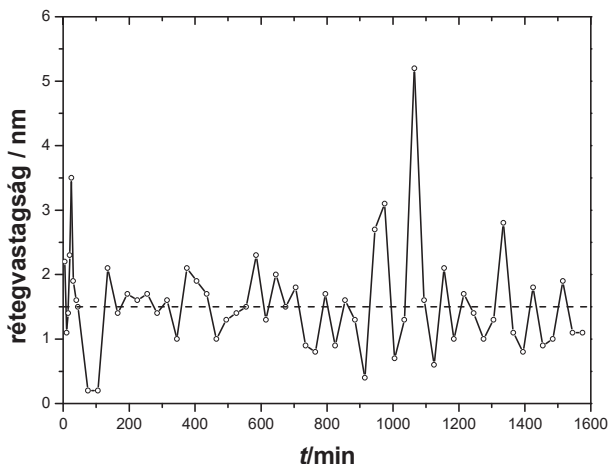
Az OcPA-val kezelt minták esetén *ex situ* és *in situ* mérések is történtek. A 96 órán át 1 mM-os OcPA oldatban kezelt felületek *ex situ* vizsgálata alapján a foszfónátréteg vastagsága $0,82 \pm 0,03$ nm (68. ábra).



68. ábra: A 96 órán keresztül kezelt minta spektruma az illesztett görbével

Az osztályunkon kifejlesztett speciális mérőcellában az önszerveződő foszfónátréteg kialakulását az elektrokémiai mérésekkel párhuzamosan (IV.1.3. fejezet) *in situ* követtük spektrális ellipszométerrel is. A kezelés során felvett spektrumok jelentős eltérést nem mutattak egymástól.

A foszfónátos felületmódosítás kezdetén felvett spektrumok szinte teljes mértékben megegyeztek a kezelés végén rögzítettekkel. A felvett spektrumokat megfelelő modellel illesztve monomolekuláris rétegvastagságú (átlagosan a teljes mérésre: $1,5 \pm 0,8$ nm) foszfónátréteg kialakulását figyeltük meg, a réteg vastagsága lényegében nem változott a kezelési idő növekedésével (69. ábra).



69. ábra: Az OcPA réteg vastagságának változása az *in situ* mérés során (szaggatott vonallal az átlagos vastagságot jelölve)

A spektrális ellipszometriai mérések alapján elmondható, hogy a CEMS és XPS mellett egy harmadik módszerrel is bizonyítottuk, hogy a kialakított OcPA réteg megközelítőleg monomolekuláris vastagságú.

V. Felhasználási lehetőségek az iparban

A doktori értekezésemben bemutatott eredmények hozzájárulnak osztályunkon az ipari alkalmazásra irányuló fejlesztések kidolgozásának sikeréhez.

Az önszerveződött rétegeknek rendezett, tömör és stabil szerkezetüknek köszönhetően számos korrózióvédelmi alkalmazásuk merülhet fel [Kálmán, 2003]. Korróziógátló és tapadást növelő tulajdonságaikat kihasználva felhasználhatók az átmeneti korrózióvédelemnél, illetve festési eljárások felület-előkészítésénél.

Az átmeneti korrózióvédelem fémfelületek szállítás, tárolás, állásidő alatti illetve műveletek közötti ideiglenes védelme [Bagyinszki, 2003]. Főleg kohászati féltermékek, fém alkatrészek, gépek, készülékek, berendezések és műszerek korrózióvédelmére alkalmazzák. A védelem időtartama a védőanyag fajtájától és a tárolás jellegétől (zárt, fedett, szabadtéri) függően igen széles tartományban mozog. Az átmeneti korrózióvédelemre lehet például szükség, ha a védendő tárgy félkész termék és az állandó korrózióvédő bevonat zavarná a további feldolgozást. Az egyes munkafázisok között is védeni kell a termékeket.

A molekulák (főleg bifunkciós) önszerveződésének egyik ígéretes alkalmazási területe az adhéziónövelő felületmódosítás festési eljárás előtt. Az önszerveződő molekulák egyik reaktív végcsoportja a fém felületével alakít ki kölcsönhatást, míg a másik végcsoport a szerves bevonathoz kötődik. Ezáltal a fém és a szerves bevonat között erős stabil kötés jön létre, így ez a felületmódosítási eljárás például a kromát konverziós rétegek potenciális helyettesítő eljárásává válhat.

A gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos olyan kísérleti körülmények kidolgozása, mely során a korrózió gátolt, ugyanis a korróziós szempontból aktív fémek (mint pl. vas, szénacél) felületén vizes oldatból történő önszerveződött réteg kialakítása során a rétegeképződéssel párhuzamosan korróziós folyamat is lejátszódhat.

VI. Összefoglaló

Doktori munkámban az előzetesen passzivált polikristályos vasfelületen kialakított alkil-foszfónát védőréteg tanulmányozására fókuszáltam. Célom a foszfónátréteg kialakulásának, szerkezetének és korrózióvédő hatásának vizsgálata volt.

Monomolekuláris vastagságú alkil-foszfónát szigetek kialakulását, növekedését, összenövését figyeltem meg atomi erőmikroszkóppal (AFM) a modellfelületként használt atomi léptekben sík csillámon. Igazoltam a foszfónát fejcsoport és a hordozófelület közötti erős kölcsönhatást az AFM tűszondája és a módosított csillámfelület közötti kölcsönhatási erő változtatásával végzett kopásállósági vizsgálat során.

A foszfónátréteg képződését elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával követtem. A réteg kialakulását a töltésátlépési ellenállás (R_{ct}) időbeli növekedése alapján igazoltam. Az R_{ct} $0,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ és $30 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ közötti értéke a fémoldódás foszfónátréteg általi jelentős mértékű gátlásának következménye.

A redukált és a passzivált vasfelületen végzett vizsgálataimmal kimutattam, hogy a felületen kialakított passzív oxidréteg elősegíti a foszfónát megkötődését.

A foszfónátos kezelésnek a felület morfológiájára gyakorolt hatását atomi erőmikroszkóppal (AFM) vizsgálva megállapítottam, hogy a passzív oxidréteg nanokristályos szerkezete változik. A nanoszemcsék alakja módosul, mivel a felületmódosítás kezdeti szakaszában a nanokristályok élein a foszfónátréteg kialakulásával párhuzamosan fémoldódás megy végbe.

Bizonyítottam, hogy korrózív közegben a foszfónátos kezeléssel kialakított monomolekuláris védőréteg jelentős korrózióvédő hatással rendelkezik (>98%), ami a foszfónátréteg sűrű és tömör szerkezetét igazolja.

Fe(II)- és Fe(III)-foszfónát alkotta réteg kialakulását mutattam ki az 1-foszfono-oktán oldatban kezelt, előzetesen passzivált polikristályos vasminta felületén ^{57}Fe konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiai (CEMS) mérésekkel. A CEMS mérések alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a passzivált vasfelületen az 1-foszfono-oktánnal történő kezelés hatására kialakuló foszfónátréteg megközelítőleg monomolekuláris vastagságú.

Foszfor jelenlétét bizonyítottam a vasminta felületi rétegében röntgenfotoelektron spektroszkópiai méréssel (XPS). A $133,0 \text{ eV}$ kötési energiánál levő P $2p_{3/2}$ csúcs deprotonált fejcsoporton ($-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}_3^-$) keresztül kialakuló kötődést jelzett. Az XPS spektrumok kvantitatív elemzése monoréteg körüli foszfónát mennyiség adszorpcióját támasztotta alá. A monomolekuláris rétegvastagságot igazolták a spektrális ellipszometriai mérések eredményei is.

VII. Summary

Surface modification with self-assembled alkyl-phosphonic acid layers is a powerful technique for corrosion protection of different metals. In the present study, mica as a model system and passivated iron surfaces were used as substrates. The self-assembled layer formation; the influence of the oxide on the phosphonate layer formation; the corrosion protective effect of the phosphonate layer and the structure of the modified surfaces were investigated.

Nucleation, growth and coalescence of densely packed islands of phosphonates have been recorded on mica by atomic force microscope (AFM). The coverage of the surface by the phosphonate layer depends on the length of alkyl-chain. Strong interaction between the phosphonate functional head-group and the mica surface was confirmed by abrasion-resistant investigation. The alkyl-phosphonic acids form monolayer (average thickness: 1.5 ± 0.2 nm) on the surface of mica also from aqueous solutions as it was presented in the case of 1-octyl-phosphonate (length of molecule 1.4 nm – *all trans*).

The layer formation process was monitored directly in the phosphonate-containing solution. The role of oxide in the surface interactions of phosphono groups has been proven to be important, as systematic pre-passivation of the iron surface resulted in a gradual stabilization of the evolving self-assembled protecting layer, while the bare metallic iron surface is disadvantageous for phosphonate layer formation. The large R_{ct} values of 0.2-30 M Ω .cm² indicate a fairly high blocking effect of metal dissolution by the phosphonate layer. Changes in the interfacial capacitance were observed due to protective monolayer formation.

The phosphonate layer was proved to have a considerable corrosion protection effect in 0.1 M NaClO₄ solution, where the charge transfer resistance is high (>70 k Ω .cm²). The high protective effect (>98%) can be attributed to the dense and compact structure of phosphonate layer.

Changes in morphology of the pre-passivated iron surface due to the combined effect of the phosphonate layer formation and the metal dissolution process, which takes place at the edges of oxide grains, have been also observed.

The CEMS measurement proved that the layer formed on the pre-passivated polycrystalline iron surface in 1-octyl-phosphonate solution is composed of Fe^{II} and Fe^{III} phosphonate. The upper limit of the thickness of phosphonate coatings can be estimated to be a few monolayers. The XPS spectra proved the presence of phosphorous in the surface layer. The quantitative evaluation of the XPS spectra confirms that the samples did not adsorb more than 1-2 phosphonate monolayers, regardless to the exposure time.

VIII. Irodalomjegyzék

- [Abreu, 2006] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losanda, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez: *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1881
- [Ackerman, 1956] B. Ackerman, T.A. Jordan, C.R. Eddy, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4444
- [Amar, 2008] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, A. Tounsi: *Corros. Sci.* 50 (2008) 124
- [Bardwell, 1991] J.A. Bardwell, G.I. Sproule, D.F. Mitchell, B. MacDougall, M.J. Graham: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1011
- [Bagyinszki, 2003] Bagyinszki Gyula, Kovács Mihály: Gépipari alapanyagok és félkész gyártmányok - Gyártásismeret, Tankönyvmester Kft., Budapest, 2003
- [Bhardwaj, 1991] R.C. Bhardwaj, A. Gonzalez-Martin, J. O'M Bockris: *J. Electrochemical Soc.* 138 (1991) 1901
- [Binnig, 1986] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930
- [Blodgett, 1935] K. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1007
- [Blodgett, 1937] K. Blodgett, *Phys. Rev.* 51 (1937) 964
- [Bockris, 1971] J.O'M. Bockris, M.A. Genshaw, V. Brusica, H. Wroblowa: *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1859
- [Bram, 1997] C. Bram, C. Jung, M. Stratmann: *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 108
- [Burger, 1999] Burger Kálmán: Az analitikai kémiai alapjai – Kémiai és műszeres elemzés, Semmelweis Kiadó, Szeged, 1999
- [Castro, 1994] E.B. Castro: *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2117
- [Chiba, 2002] M. Chiba, M. Seo: *Corros. Sci.* 44 (2002) 2379
- [Cohen, 1952] M. Cohen: *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 451
- [Csanády, 2009] Csanády Andrásné: *A pásztázó elektronmikroszkóp és elektronsugaras analízis a nanoszerkezetek vizsgálatában és előállításában* (IV.1.5. fejezet, 160. oldal); Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, MTA Kémiai Kutatóközpont – Eötvös Kiadó, Budapest, 2009
- [Csóka, 2002] Csóka B., Kovács B., Nagy G.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 108 (2002) 185
- [Davenport, 2000] A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, M.F. Toney: *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2162
- [Demadis, 2008] K.D. Demadis, M. Papadaki, R.G. Raptis, H. Zhao: *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4835

- [Demchenko, 1972] P.A. Demchenko, N.A. Yaroshenko: *Kolloid Zh.* 34 (1972) 612
- [Deng, 2004] H.H. Deng, I. Ishikawa, M. Yoneya, H. Nanjo: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9138
- [Devillers, 2009] S. Devillers, N. Cuvelier, J. Delhalle, Z. Mekhalif: *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) P177
- [Dévay, 1979] Dévay József: Fémek korróziója és korrózió védelme, Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1979
- [Diez-Perez, 2001] I. Diez-Perez, P. Gorostiza, F. Sanz, C. Müller: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B307
- [Diez-Perez, 2003] I. Diez-Perez, P. Gorostiza, F. Sanz: *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B348
- [Evans, 1927] U.R. Evans: *J. Chem. Soc.* 127 (1927) 1020
- [EXRAY, 1996] EXRAY code (fejlesztő: Klencsár Zoltán, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1996)
- [Faraday, 1965] M. Faraday: Experimental Reasearches in Electricity, Vol. 2, Dover, New York, 1965
- [Felhősi, 2002] I. Felhősi, J. Telegdi, G. Pálincás, E. Kálmán: *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2335
- [Felhősi, 2005] I. Felhősi, E. Kálmán: *Corros. Sci.* 47 (2005) 695
- [Feser, 1997] R. Feser and T.H. Schmidt-Hansberg: *Symp. Eurocorr '97, Trondheim 2* (1997) 291
- [Folkers, 1995] J.P. Folkers, C.B. Gorman, P.E. Laibinis, S. Buchholz, G.M. Whitesides: *Langmuir* 11 (1995) 813
- [Fontes, 2003] G.N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, B.R.A. Neves: *Langmuir* 19 (2003) 3345
- [Fontes, 2005] G.N. Fontes, B.R.A. Neves: *Langmuir* 21 (2005) 11113
- [Frankenthal, 1971] R.P. Frankenthal: *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1845
- [Franklin, 1774] B. Franklin: *Philos. Trans. R. Soc. London*, 64 (1774) 445
- [Gao, 1995] W. Gao, L. Reven: *Langmuir* 11 (1995) 1860
- [Gao, 1996] W. Gao, L. Dickinson, Ch. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven: *Langmuir* 12 (1996) 6429
- [Gao, 1997] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven: *Langmuir* 13 (1997) 115
- [Giza, 2008] M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier: *Langmuir* 24 (2008) 8688
- [Gray, 2007] J.J. Gray, C.A. Orme: *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2370
- [Grinstaff, 1993] M.W. Grinstaff, M.B. Salamon, K.S. Suslick: *Phys. Rev. B* 48 (1993) 269
- [Grundmeier, 1996] G. Grundmeier, E. Matheisen, M. Stratmann: *J. Adh. Sci. Techn.* 10 (1996) 573

- [Hanson, 2005] E.L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M.F. Danisman: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2005) 16074
- [Hardy, 1912] W.B. Hardy: *Proc. R. Soc. London A* 86 (1912) 610
- [Hauffman, 2008] T. Hauffinan, O. Blajiev, J. Snauwaert, Ch. Van Haesendock, A. Hubin, H. Terryn: *Langmuir* 24 (2008) 13450
- [Helmy, 2002] R. Helmy, A.Y. Fadeev: *Langmuir* 18 (2002) 8924
- [Heurer, 1999] J.K. Heurer, J.F. Stubbins: *Corros. Sci.* 41 (1999) 1231
- [Hsu, 2001] C.H. Hsu, F. Mansfeld: *Corrosion* 57 (2001) 747
- [Iitaka, 1937] I. Iitaka, S. Miyake, T. Iimori: *Nature* 139 (1937) 159
- [Inzelt, 1999] Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1999
- [Ismail, 1999] Kh.M. Ismail, A. Jayaraman, T.K. Wood, J.C. Earthman: *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4685
- [Kajcsos, 1990] Zs. Kajcsos, W. Meisel, E. Kuzmann, C. Tosello, M.L. Gratton, A. Vértes, P. Gütlisch, D.L. Nagy: *Hyperfine Interactions* 57 (1990) 1883
- [Kataby, 1998] G. Kataby, Yu. Koltypin, J. Rothe, J. Hormes, I. Felner, X. Cao, A. Gedanken: *Thin Solid Films* 333 (1998) 41
- [Kálmán, 2000] E. Kálmán, I. Felhősi, F.H. Kármán, I. Lukovits, J. Telegdi and G. Pálincás, Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors, in: M. Schütze (Ed.) Corrosion and Environmental Degradation, Vol 1, Ch. 9. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (Series of Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment) (2000) 471
- [Kálmán, 2003] Kálmán Erika, Csanády Andrásné Bodoki Ágnes: *Magyar Tudomány* 9 (2003) 1154
- [Kálmán, 2005] E. Kálmán, M. Lakatos, F.H. Kármán, F. Nagy, Z. Klencsár, and A. Vértes: *Corrosion Reviews* 23 (2005) 1
- [Kálmán, 2009-1] Kálmán Erika, Felhősi Ilona, Paszternák András: *Önszerveződő rendszerek* (III.2.3. fejezet, 96. oldal); Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, MTA Kémiai Kutatóközpont – Eötvös Kiadó, Budapest, 2009
- [Kálmán, 2009-2] Kálmán Erika, Nagy Péter Miklós, Paszternák András: *Pasztázó tűszondás módszerek* (IV.1.7. fejezet, 172. oldal); Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, MTA Kémiai Kutatóközpont – Eötvös Kiadó, Budapest, 2009
- [Keir, 1790] J. Keir: *Phil. Trans. Soc.* 80 (1790) 359

- [Keszthelyi, 2006] T. Keszthelyi, Z. Pászti, T. Rigó, O. Hakker, J. Telegdi, L. Gucci: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8701
- [Khaselev, 1997] O. Khaselev, J.M. Sykes: *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2333
- [Klencsár, 1996] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes: *J. Radionucl. Chem.* 210 (1996) 105
- [Klose, 1982] G. Klose, A.G. Petrov, F. Volke, H.W. Meyer, G. Förster, W. Rettig: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 88 (1982) 109
- [Kovács, 1965] Kovács Katalin: Korróziós alapfogalmak, Műszaki könyvkiadó, 1965
- [Kuzmann, 1999] E. Kuzmann, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, Gy. Dóra, Cs. Daróczi, A. Vértes: *Radiat. Eff. Def. Solids* 147 (1999) 255
- [Kuzmann, 2006] E. Kuzmann, S. Stichleutner, K. Havancsák, M.R. El-Sharif, C.U. Chisholm, O. Doyle, V. Skuratov, K. Kellner, Gy. Dóra, Z. Homonnay, A. Vértes: *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 741
- [Kühnle, 2008] A. Kühnle: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14 (2008) 157
- [KVM, 2005] Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium: 6/1. KvVM útmutató az elérhető legjobb technika meghatározásához a fémek és műanyagok felületkezelése terén, Budapest, 2005
- [Laibinis, 1992] P.E. Laibinis and G.M. Whitesides: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9022
- [Li, 1998] J. Li, D.J. Meier: *J. Electroanal. Chem.* 454 (1998) 53
- [Long, 1983] G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black, M. Kuriyama: *J. Electroanal. Soc.* 130 (1983) 240
- [Long, 1998] G.J. Long, D. Hautot, Q.A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J.P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon, K.S. Suslick: *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10716
- [MacDonald, 1999] D.D. MacDonald: *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 951
- [Maege, 1998] I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.J.P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann: *Prog. Org. Coatings* 34 (1998) 1
- [Marcinko, 2004] S. Marcinko, A. Y. Fadeev: *Langmuir* 20 (2004) 2270
- [Martini, 2000] E.M.A. Martini, I.L. Muller: *Corros. Sci.* 42 (2000) 443
- [Mayne, 1954] J.E. Mayne, M.J. Pryor: *J. Chem. Soc.* (1954) 103
- [McDermott, 2007] J.E. McDermott, M. McDowell, I.G. Hill, J. Hwang, A. Kahn, S.L. Bernasek, J. Schwartz: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 12333
- [McIntyre, 2005] N.S. McIntyre, H.-Y. Nie, A.P. Grosvenor, R.D. Davidson, D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 749
- [McCafferty, 1997] E. McCafferty: *Corros. Sci.* 39 (1997) 243
- [Minardi, 1997] R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano: *Colloid Polym. Sci.* 275 (1997) 754

- [Minet, 2009] I. Minet, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif: *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 317
- [Mohai, 2004] M. Mohai: *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), 826; M. Mohai, XPS MultiQuant, Version 3.00.16, 2003, <http://www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm>
- [Moulder, 1992] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992
- [Mulder, 2000] J. Mulder: *Oberflächentechnik* 40 (2000) 50
- [Nagayama, 1962] M. Nagayama, M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 781
- [Nagy, 2006] F. Nagy, Z. Klencsár: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 245 (2006) 528
- [Neves, 2000] B.R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell, E.B.T. Troughton Jr.: *Langmuir* 16 (2000) 2409
- [Neves, 2001] B.R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell, E.B.T. Troughton Jr.: *Langmuir* 17 (2001) 8193
- [Ni, 2009] Y.X. Ni, B. Feng, J.X. Wang, X. Lu, S.X. Qu, J. Weng: *Journal of Materials Science* 44 (2009) 4031
- [Nie, 2002] H.-Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre: *Langmuir* 18 (2002) 2955
- [Nie, 2005] H.-Y. Nie, D. J. Miller, J. T. Francis, M. J. Walzak, N. S. McIntyre: *Langmuir* 21 (2005) 2773
- [Nozawa, 1997] H. Nozawa, K. Nishihara, K. Aramaki: *Corros. Sci.* 39 (1997) 1625
- [Ogura, 1979] K. Ogura, K. Sato: *Electrochim. Acta* 25 (1980) 857
- [Padday, 1986] J.F. Padday: *Theory of Surface Tension*, in: E Matijević (szerk.), *Surface and Colloid Science* (1), Wiley – Interscience, New York, 1986
- [Peev, 1982] T. Peev, A. Vértes, G.M. Iovkov, S. Nagy: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 46 (1982) 405
- [Pockels, 1891] A. Pockels: *Nature* 43 (1891) 437
- [Quinones, 2008] R. Quinones, E.S. Gawalt: *Langmuir* 24 (2008) 10858
- [Ramachandran, 1996] S. Ramachandran, B.L. Tsai, M. Blanco, H. Chen, Y. Tang, W.A. Goddard: *Langmuir* 12 (1996) 6419
- [Ramsier, 1988] R.D. Ramsier, P.N. Henriksen, A.N. Gent: *Surface Science* 203 (1988) 72
- [Rayleigh, 1899] L. Rayleigh: *Philos. Mag.* 48 (1899) 321
- [Rees, 2002] E.E. Rees, M.P. Ryan, D.S. McPhail: *Electrochemical and Solid State Letters* 5 (2002) B21
- [Revie, 1975] R.E. Revie, B.G. Baker, J.O.M. Bockris: *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1460

- [Rohwerder, 1999] M. Rohwerder, M. Stratmann: *MRS Bulletin* 24 (1999) 43
- [Ryan, 1995] M.P. Ryan, R.C. Newman, G.E. Thompson: *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L177
- [Sato, 1970] N. Sato, K. Kudo, T. Noda: *Corros. Sci.* 10 (1970) 785
- [Sato, 1971] N. Sato, K. Kudo, T. Noda: *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1909
- [Schmidt-Hansberg, 2001] T. Schmidt-Hansberg: *Galvanotechnik* 92 (2001) 3243
- [Schmitt, 2009] G. Schmitt (szerk.): Global Needs for Knowledge Dissemination, Research and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, The Word Corrosion Organization, <http://www.corrosion.org>, 2009
- [Schmuki, 1995] P. Schmuki, H. Böhni: *Electrochim. Acta* 40 (1995) 775
- [Schmuki, 1996] P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, C. M. Vitus: *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 574
- [Schroeder, 1999] V. Schroeder, T.M. Devine: *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4061
- [Schulz, 1978] P.C. Schulz, A.L.M. Lelong: *Anales Asoc. Quim. Argentina* 66 (1978) 11
- [Schulz, 1996] P.C. Schulz, M. Abrameto: *Langmuir* 12 (1996) 3082
- [Schultze, 2000] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel: *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2499
- [Schwartz, 2001] D.K. Schwartz: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 107
- [Seo, 1977] M. Seo, M. Sato, J.B. Lumsden, R.W. Staehle: *Corros. Sci.* 17 (1977) 209
- [Simpson, 1996] L.J. Simpson, C.A. Melendres: *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1727
- [Sonnenschein, 2002] M.F. Sonnenschein, C.M. Cheatham: *Langmuir* 18 (2002) 3578
- [Stevens, 1966] J.G. Stevens (Ed.), Mössbauer Effect Data Index (MERDI), Asheville, North Carolina, 1966
- [Suslick, 1991] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff: *Nature* 353 (1991) 414
- [Tjong, 1981] S.C. Tjong, E. Yeager: *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2251
- [Varga, 1999] Varga Enikő, Garay Ferenc: *Környezetkémiai analitika – környezettechnológia praktikum*, ELTE Eötvös kiadó, Budapest, 1999
- [Vértes, 1979] Vértes Attila, Korecz László, Burger Kálmán: Mössbauer-spectroscopy, Akadémiai Kiadó - Elsevier Science Publishers, Budapest – Amsterdam, 1979
- [Volmer-Uebing, 1991] M. Volmer-Uebing, B. Reynnders and M. Stratmann: *Werkst. Korros.* 42 (1991) 19
- [Woodward, 1996-1] J.T. Woodward, D.K. Schwartz: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7861
- [Woodward, 1996-2] J.T. Woodward, A. Ulman, D. K. Schwartz: *Langmuir* 12 (1996) 3626
- [Yamamoto, 1993] Y. Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 436

- [**Yaroshenko, 1973**] N.A. Yaroshenko, P.A. Demchenko, N.G. Feshenko, A.F. Irodionova: *Ukr. Khim. Zh.* 39(9) (1973) 895
- [**Yee, 1999**] C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, T. Prozorov, H. White, A. King, M. Rfailovich, J. Sokolov, A. Gedanken: *Langmuir* 15 (1999) 7111
- [**Yu, 2002**] J.G. Yu, J.L. Luo, P.R. Norton: *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1527
- [**Ziegler, 1985**] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark: *The Stopping Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, N.Y., 1985

IX. Közlemények, előadások és posztterek

IX.1. Az értekezés alapját képező közlemények, előadások és posztterek

Tudományos folyóiratban megjelent dolgozatok:

K1. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászt, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán, L. Nyikos: „**Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers**”, *Electrochimica Acta*, 55 (3), 2010, 804 - 812
[Imp. f.: 3,078 (2008)]

K2. A. Paszternák, S. Stichleutner, I. Felhősi, Z. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, G. Pető, E. Kálmán: „**Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers**”, *Electrochimica Acta*, 53 (2), 2007, 337-345
[Imp. f.: 2,848]

K3. E. Kuzmann, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértes, A. Paszternák, F. Nagy, I. Felhősi, G. Pető, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Amorphous iron formation due to low energy heavy ion implantation in evaporated ^{57}Fe thin films**”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 277, 2008, 699-702
[Imp. f.: 0,659]

K4. A. Paszternák, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic Force Microscopy Studies of Alkyl-Phosphonate SAMs on Mica**”, *Materials Science Forum*, 589, 2008, 257-262
[A kiadvány utolsó mért imp. f.: 0,399 (2005)]

K5. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán: „**Formation and Structure of Alkyl-Phosphonic Acid Layers on Passive Iron**”, *Materials Science Forum*, 537-538, 2007, 239-246
[A kiadvány utolsó mért imp. f.: 0,399 (2005)]

Tudományos könyv részletei:

K6. Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.): **Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába**, MTA Kémiai Kutatóközpont – Eötvös Kiadó, Budapest, 2009

III.2.3. fejezet: Kálmán Erika, Felhősi Ilona, Paszternák András:

Önszerveződő rendszerek, 96-100. oldal

IV.1.7. fejezet: Kálmán Erika, Nagy Péter Miklós, Paszternák András:

Pásztázó tűszondás módszerek, 172-182. oldal

Konferencia kiadvány:

K7. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pásztai, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Telegdi, E. Kálmán: **“Surface analytical characterization of alkyl-phosphonate thin layers on passive iron surface”**, *Eurocorr 2008*, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2008. szeptember 7-11., *konferencia kiadvány (CD)*

Előadások:

E1. Paszternák András*, Szabó Imola, Keresztes Zsófia, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: **„Monorétegek vizsgálata pásztázó tűszondás mikroszkóppal”**, PhD hallgatók anyagtudományi napja VIII., Veszprém, 2008. november 27.

E2. J. Telegdi*, L. Románszki, A. Paszternák, É. Pfeifer, T. Keszthelyi, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán: **„Special hydrophobic nanocoatings for controlling corrosion and microbial adhesion”**, 7th International Symposium on Electrochemical Micro and Nano System Technology, Ein Gedi, Izrael, 2008. szeptember 15-18.

E3. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pásztai, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Telegdi*, E. Kálmán: **„Surface analytical characterization of alkyl-phosphonate thin layers on passive iron surface”**, EUROCORR 2008, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2008. szeptember 7-11.

E4. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Pásztai Zoltán, Stichleutner Sándor, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: **„Funkcionális vékonyrétegek jellemzése**

felületvizsgálati- és felületanalitikai módszerekkel”, XI. Kémia Doktori Iskola, Mátrafüred, 2008. április 21-22.

E5. Paszternák András*, Stichleutner Sándor, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pásztai Zoltán, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: „**Korrózióvédő vékony szerves rétegek jellemzése felületanalitikai és felületvizsgálati módszerekkel**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja VII., Veszprém, 2007. november 28.

E6. Paszternák András*, Stichleutner Sándor, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Pásztai Zoltán, Kuzmann Ernő, Nagy Ferenc, Vértes Attila, Pető Gábor, Kálmán Erika: „**Alkil-foszfónát korrózióvédő rétegének vizsgálata passzívált vas felületén**”, MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2007. május 23.

MTA Kémiai Kutatóközpont Fiatal Kutatói Díj 2007

E7. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Nagy Péter, Kálmán Erika: „**A pásztázó tűszondás mikroszkópia alkalmazása önszerveződő molekulák rétegeivel módosított felületek vizsgálatára**”, X. Kémia Doktori Iskola, Mátraháza, 2007. május 7.

E8. Felhősi Ilona*, Keresztes Zsófia, Telegdi Judit, Kármánné Herr Franciska, Pilbáth Aranka, Paszternák András, Kálmán Erika: „**Foszfónát vékonyrétegek kialakulása és korrózióvédő hatása vas felületen**”, MTA Elektrokémiai Munkabizottság, Budapest, 2007. január 22.

E9. Paszternák András*, Keresztes Zsófia, Nagy Péter, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: „**Fémfelületek módosításának nyomonkövetése pásztázó tűszondás módszerekkel**”, MTA Elektrokémiai Munkabizottság, Budapest, 2007. január 22.

E10. E. Kálmán, I. Felhősi, A. Paszternák, J. Telegdi*: „**Passive iron surface modified by phosphorous derivative**”, The International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings ("Thin Films 2006"), Singapore, 2006. december 11-15.

E11. Paszternák András*, Stichleutner Sándor, Felhősi Ilona, Nagy Ferenc, Keresztes Zsófia, Kuzmann Ernő, Vértes Attila, Kálmán Erika: „**Passzívált vas felületének módosítása alkil-foszfónátokkal**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja VI., Veszprém, 2006. november 14.

E12. Paszternák András*: „**Funkcionális nanobevonatok – 3. féléves kutatási beszámoló**”, ELTE Kémia Doktori Iskola, Budapest, 2006. november 11.

E13. A. Paszternák, S. Stichleutner, F. Nagy, I. Felhősi, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Keresztes, E. Kálmán*: “**Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers**”, The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburgh, Egyesült Királyság, 2006. augusztus 27 - szeptember 1.

E14. E. Kuzmann*, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértes, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, O. Doyle, C. Chisholm, M. El-Sharif, A. Paszternák, F. Nagy, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Mössbauer investigations of amorphous iron formation due to heavy ion irradiation**”, Sixth Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim, Németország, 2006. június 7-11.

E15. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Foszfónát réteg képződési kinetikájának tanulmányozása atomi erőmikroszkóppal**”, IX. Kémia Doktori Iskola, Tahi, 2006. április 24-25.

E16. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Szerves védőrétg kialakulásának és szerkezetének tanulmányozása passzívált vas felületen**”, PhD hallgatók anyagtudományi napja V., Veszprém, 2005. november 21.

E17. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Alkil-foszfónát réteg kialakulásának és szerkezetének tanulmányozása passzívált vas felületen**”, V. Országos Anyagtudományi Anyagvizsgálati és Anyaginformatikai Konferencia és Kiállítás, Balatonfüred, 2005. október 9-11.

E18. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán*: “**Surface modification of passive iron by self-assembled monolayer**”, The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, 2005. szeptember 26-30.

E19. I. Felhősi, A. Paszternák, T. Rigó, Z. Keresztes, A. Pilbáth, J. Telegdi, E. Kálmán*: “**Interfacial studies on SAM and LB nanolayers of alkyl-phosphonate**”, 29th International Conference on Solution Chemistry, Portorož, Szlovénia, 2005. augusztus 21-25.

E20. Paszternák András*, Felhősi Ilona, Keresztes Zsófia, Kálmán Erika: „**Szerves vegyületek adszorpciója passzívált vas felületen**”, VIII. Kémia Doktori Iskola, Tahi, 2005. május 5-6.

Poszterek:

P1. A. Paszternák*, I. Felhősi, Z. Keresztes, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonic acid layers on different substrate**”, Seeing at the Nanoscale VI, Berlin, Németország, 2008. július 9-11.

P2. A. Paszternák*, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on mica**”, Nanotechnológia mint az innováció egyik hajtóereje Konferencia, Budapest, 2007. november 14.

P3. A. Paszternák*, Z. Pászti, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, Nanotechnológia mint az innováció egyik hajtóereje Konferencia, Budapest, 2007. november 14.

P4. A. Paszternák*, A. Pilbáth, Z. Keresztes, I. Felhősi, J. Telegdi, E. Kálmán: „**Atomic force microscopy studies of alkyl-phosphonate SAMs on mica**”, VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Siófok, 2007. október 14-16.

VI. Országos Anyagtudományi Konferencia – „Legjobb poszter” díj a szakmai zsűri döntése alapján 2007

P5. A. Paszternák*, Z. Pászti, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, HUNN – Hungarian Network of Excellent Centers of Nanosciences, II. Nanotechnológiai Tudástranszfer, Budapest, 2007. október 11.

P6. A. Paszternák*, Z. Pászti, I. Felhősi, E. Kálmán: „**Passive iron surface modified by alkyl-phosphonate SAMs**”, 12th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Brüsszel, Belgium, 2007. szeptember 9-14.

P7. A. Paszternák*, I. Felhősi, Zs. Keresztes, E. Kálmán: „**Alkyl-phosphonic acid layer formation on passive iron surface**”, 6th International Symposium on Electrochemical Micro and Nano System Technology, Bonn, Németország, 2006. augusztus 22-25.

P8. A. Paszternák*, Z. Keresztes, I. Felhősi, A. Pilbáth, E. Kálmán: „**Formation and structure of self-assembled monolayers of Alkyl-Phosphonate on Mica**”, Nano-Chemistry Workshop of COST Chemistry Action D19 “Chemical Functionality Specific to the Nanometer Scale”, Koç University, Isztambul, Törökország, 2005. szeptember 1-4.

IX.2. Az értekezéshez közvetlenül nem kapcsolódó, a doktori képzés időszaka alatt megjelent egyéb közlemények, előadások és posztterek

Tudományos folyóiratban megjelent dolgozatok:

NK1. A. Paszternák, É. Kiss, P. Jedlovsky: „**Structure of the nonionic surfactant triethoxy monoocylether C8E3 adsorbed at the free water surface, as seen from surface tension measurements and Monte Carlo simulations**”, *Journal of Chemical Physics*, 122, 2005, 124704

[Imp. f.: 3,301]

NK2. Kőszegi Szilvia, Paszternák András, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: „**Cérium-, és lantán sóoldattal kezelt horganyzott acéllemezek felületének morfológiai és korróziós vizsgálatai**”, *Korróziós Figyelő*, 47 (5), 2007, 133-140

Népszerű cikkek:

NK3. Paszternák András: „**Re-akció – a Kémiai Panoráma közösségi oldala; Pályázati Figyelő**”, *Kémiai Panoráma*, 1 (1), 2009, 34-37; 42-43

NK4. Paszternák András: „**Re-akció – a Kémiai Panoráma közösségi oldala; Pályázati Figyelő**”, *Kémiai Panoráma*, 1 (2), 2009, 52-53; 57-58

NK5. A. Paszternák: „**Nano on Net – Creating virtual Nano community**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (1), 2009, 22

NK6. A. Paszternák: „**Nano on Net – Teaching nano on Net**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (2), 2009, 22

NK7. A. Paszternák: „**Nano on Net – Nanogaming, Nanoart as Science Education**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (3), 2009, 22

NK8. A. Paszternák: „**Nano on Net – Industrial application of nanotubes**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (4), 2009, 22

NK9. A. Paszternák: „**Nano on Net – Two years of nano-social networking with partner WebPages**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (5), 2009, 22

NK10. A. Paszternák: „**Nano on Net – Click on Nano-researchers**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (6), 2009, 22

NK11. A. Paszternák: „**Nano on Net – Nanoarchitecture: New directions in the Building Science**”, *Nano Digest India's Premiere Magazine on Nanotechnology*, 1 (7), 2009, 22

Előadások:

NE1. Szabó Imola*, Paszternák András, Kálmán Erika: „**Szupramolekuláris rétegek vizsgálata pásztázó alagútmikroszkóppal**”, XI. Kémia Doktori Iskola, Mátrafüred, 2008. április 21-22.

NE2. Kőszegi Szilvia*, Paszternák András, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: „**Ritkaföldfém-sóoldatokkal felületkezelt cinkbevonatos acéllemezek elektrokémiai és atomerő-mikroszkópiai tanulmányozása**”, VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Siófok, 2007. október 14-16.

Poszterek:

NP1. A. Paszternák*, Gy. Molnár, I. Szabó, G. Pető, E. Kálmán: „**High-quality Gold Substrate for Scanning Probe Microscopy Measurements**”, First International Conference on Functional NanoCoatings, Budapest, 2008. május 30. – április 2.